

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 JUILLET 1894,

PRÉSIDENCE DE M. LOEWY.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. G. DARBOUX, au nom du Comité du jubilé de M. Hermite, fait hommage à l'Académie de la médaille fondue en l'honneur de notre Confrère, et d'un exemplaire de la brochure qui a été publiée à l'occasion de la célébration de ce jubilé.

M. É. PICARD fait hommage à l'Académie du premier fascicule du tome III de son « Traité d'Analyse ».

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Sur les photographies de la Lune obtenues au grand équatorial coudé de l'Observatoire de Paris* ⁽¹⁾; par MM. LÆWY et PUISEUX.

« L'Académie a bien voulu accueillir avec intérêt la présentation de quelques épreuves photographiques, reproduction agrandie des clichés de la Lune obtenus au foyer du grand équatorial coudé de l'Observatoire. Les épreuves originales mesurent environ 0^m, 18 de diamètre. Pour être considérées comme pleinement satisfaisantes et pouvoir contribuer à l'exécution d'un travail d'ensemble à l'échelle proposée, elles doivent supporter un grossissement de dix à quinze fois. On sait qu'il n'est pas aisé d'obtenir un tel résultat, même quand il s'agit d'objets terrestres pour lesquels on dispose, à son gré, de l'éclairage et du point de vue. Si l'on veut reproduire des corps célestes, toujours en mouvement et très éloignés de nous, les difficultés se multiplient.

» L'exécution d'images aussi parfaites échappe alors à la compétence des praticiens ordinaires et devient un véritable travail scientifique. Il ne sera pas inutile, pour s'en rendre compte, de passer brièvement en revue les obstacles qu'il s'agit de vaincre et l'ensemble des conditions favorables qu'il faut réunir.

» L'image de la Lune, étudiée sous un grossissement un peu fort, semble presque toujours dans un état de vive agitation. Cette circonstance n'empêche pas un œil exercé de percevoir les menus détails, mais elle est souvent fatale à la netteté de l'impression photographique.

» Les images de deux points dont la distance angulaire excédera peu le pouvoir séparateur de l'objectif arriveront très rapidement à se confondre sur la plaque, tout en demeurant distinctes pour l'œil. Il y aurait donc avantage à réduire la pose à une très petite fraction de seconde, si les préparations dont on dispose possédaient une sensibilité suffisante. En pratique il n'en est pas ainsi, surtout pour les phases éloignées de la pleine Lune, qui peuvent exiger trois secondes de pose ou davantage. D'ailleurs la sensibilité d'une émulsion aux sels d'argent paraît être en quelque sorte inverse de la finesse du grain, et l'on doit considérer cette dernière qualité comme tout à fait essentielle, sous peine de se voir enlever le fruit de l'agrandissement ultérieur. On ne peut donc éviter de recourir à des poses

(1) Voir les *Comptes rendus*, séance du 9 juillet.

d'une certaine durée, tant que les progrès de la Chimie ne nous auront pas mis en possession de plaques à la fois fines et très sensibles.

» Il convient par suite de se placer autant que possible dans les conditions qui atténueront l'inconvénient des poses prolongées. Ainsi l'on choisira les soirées où les variations de température sont assez faibles pour ne pas amener des courants d'air et des réfractions anormales. On surveillera les instants où l'atmosphère, parfaitement calme, n'imprime aucun ébranlement sensible à la lunette. Il conviendra aussi d'apporter une attention spéciale à l'appréciation du temps de pose. Il dépend de la présence éventuelle d'un léger voile de brume devant la Lune, de la phase que l'on veut reproduire, de la composition chimique de l'émulsion employée, de la date plus ou moins reculée de la préparation des plaques. L'incertitude à craindre sur ces divers facteurs est une cause assez fréquente d'échecs. Mais il est clair qu'en multipliant les épreuves, dans des conditions variées, on obtiendra de temps en temps la coïncidence désirée d'un temps de pose exact et d'une image calme.

» L'image de la Lune fût-elle exempte de toute ondulation, on n'obtiendrait encore un résultat parfait, avec une pose un peu prolongée, que s'il y avait concordance exacte entre le mouvement de l'astre et celui de la lunette. Il n'est pas facile de réaliser cet accord, même pour une durée de quelques secondes. La variation horaire de l'ascension droite est toujours assez forte pour exiger une modification dans la vitesse normale du mouvement d'horlogerie. On exécute ce changement à l'aide d'une ingénieuse disposition mécanique, appliquée pour la première fois dans le grand équatorial coudé par M. P. Gautier. Un bouton, placé sous la main de l'observateur, agit par un engrenage sur une coulisse qui modifie la position des poids du régulateur. On arrive ainsi très rapidement à mettre la vitesse moyenne du mouvement horaire d'accord avec la vitesse réelle de l'astre qu'on veut reproduire.

» Mais le déplacement propre de la Lune ne se produit pas seulement en ascension droite, il se manifeste en déclinaison, tant par suite d'une variation effective dans la distance polaire géocentrique que par l'effet variable de la parallaxe. On peut, par un choix judicieux des circonstances de l'observation, faire que ces deux influences nuisibles travaillent en sens contraire et se neutralisent en partie. Nous avons calculé pour cet objet des Tables spéciales donnant, à de courts intervalles, l'effet de la parallaxe en déclinaison. Mais cette nécessité diminue encore le nombre des jours que l'on doit considérer comme pleinement favorables.

» Si la pose devait être portée à plusieurs secondes, on pourrait, en agissant à la main sur les deux mouvements de rappel, maintenir la lunette constamment dirigée sur le même point de la Lune. Un oculaire muni de fils fins a été disposé à cet effet à côté du cadre qui porte la plaque sensible. Il recueille, à l'aide d'une petite glace inclinée, un faisceau de rayons peu étendu, suffisant toutefois pour que l'on puisse y choisir et y conserver un point de repère. Mais il fallait prévoir, en raison de la masse et de l'éloignement du grand miroir, que les organes de rappel en déclinaison n'auraient pas la souplesse et la précision nécessaires pour parer à toutes les variations accidentelles.

» L'expérience ayant confirmé cette crainte, nous avons dû recourir à une disposition différente, permettant d'imprimer à volonté de petits mouvements, dans deux directions rectangulaires, au système formé par le châssis photographique et l'oculaire. La masse qu'il s'agit de mouvoir se trouve ainsi réduite dans une très forte proportion et l'on peut obtenir une sensibilité plus grande. Toutefois il nous reste sous ce rapport une amélioration à réaliser.

» Le mouvement d'horlogerie, bien qu'amené à la vitesse moyenne de la Lune, accuse encore certaines irrégularités à courte période qui sont de nature à troubler les images obtenues avec plusieurs secondes de pose. Nous espérons, par des modifications ultérieures, pouvoir bientôt éliminer complètement cette dernière cause d'incertitude.

» Pour les motifs indiqués plus haut, nous n'avons pas encore obtenu de reproduction entièrement satisfaisante de toutes les phases de la Lune. Les clichés que nous avons recueillis présentent, cependant, des points de comparaison nombreux et intéressants avec les travaux antérieurs. L'éclairement relatif des diverses parties du disque, les teintes souvent très délicates, juxtaposées dans les régions unies, apparaissent sur nos épreuves avec une netteté et une variété extrêmes de nuances : sous ce rapport, la Photographie nous paraît avoir un avantage marqué sur la vision directe, où l'œil est rapidement fatigué par l'excès de la lumière. Les plus faibles différences de niveau s'accusent distinctement au voisinage du terminateur. Les montagnes projettent sur les plaines voisines des ombres fines et pointues très propres à une mesure exacte. La richesse des détails dans les régions accidentées paraît surpasser celle des meilleures Cartes.

» Les représentations de la Lune exécutées jusqu'à ce jour se partagent en deux classes : les unes visant à reproduire fidèlement l'aspect d'une portion limitée de la Lune sous un éclairage donné ; les autres résumant

sous une forme graphique et conventionnelle une longue série d'observations et de recherches ; c'est seulement aux images de la première catégorie que les épreuves photographiques peuvent être équitablement comparées. Il est de toute nécessité qu'elles soient contrôlées et complétées les unes par les autres. Il serait chimérique de croire qu'un cliché unique, si parfait qu'il soit, rende superflu tout travail ultérieur sur l'objet qu'il représente. Un objet quelconque ne saurait être considéré comme connu si l'on n'a pu, au moins, le voir éclairé successivement par l'est, par l'ouest et du côté du Méridien.

» Ainsi la Carte du Cirque de Maginus, donnée dans l'Ouvrage de M. Neison, résume plus de vingt dessins différents répartis sur cinq années d'observation. Il est donc naturel qu'un certain nombre des mouvements de terrain figurés par M. Neison demeurent pour nous plongés dans l'ombre ou peu perceptibles. Mais la supériorité de la Photographie devient manifeste si l'on tient compte de la vérité de l'effet général et de l'expression intense du relief. Elle prend, pour ainsi dire, sur le fait l'action des forces puissantes qui ont modelé la surface de la Lune. Elle place un document parlant et irrécusable sous les yeux des savants que leurs connaissances en Géologie et en Physique céleste mettent le plus sûrement à même de remonter des effets aux causes.

» Les épreuves que nous avons mises sous les yeux de l'Académie fourniraient, à l'appui de ces considérations, de nombreux exemples. Nous les avons comparées, en particulier, avec les dessins du D^r Weinek, insérées dans les trois derniers Volumes de l'observatoire de Prague. La plupart de ces dessins sont obtenus à l'aide d'une lunette de 7 pouces d'ouverture, très inférieure par conséquent à la nôtre. Mais les plus récents sont des agrandissements de 10 à 20 fois, exécutés d'après les meilleurs clichés de Lick, et permettent, en conséquence, une comparaison équitable. De ce nombre sont les dessins I et III, qui représentent les cirques d'Archimède et d'Arzachel vus sous un éclairage peu différent du nôtre (¹). Les deux petits cratères situés au sud-est d'Archimède nous apparaissent comme régulièrement circulaires, semblables à tous les points de vue, sauf les dimensions, qui sont entre elles approximativement comme 3 et 2. Dans le texte du D^r Weinek, ces deux objets sont signalés et désignés par les lettres *c* et *d*. Mais, dans le dessin I de son atlas, le

(¹) *Astronomische Beobachtungen am der k.k. Sternwarte zu Prag in den Jahren 1888, 1889, 1890, 1891.*

cratère de l'ouest est indiqué comme très net, très profond; son importance, en un mot, est plutôt exagérée, pendant que le cratère de l'est est absolument méconnaissable et remplacé par une simple tache blanche. Entre ce point et la montagne isolée qui s'élève plus à l'est, nous voyons une dépression large et bien visible, courant du sud au nord. L'astronome de Prague figure ici une accumulation de détails dont il serait difficile de tirer une conclusion d'ensemble sur l'hypsométrie de cette région. Sur le dessin III, relatif au cirque d'Arzachel, nous sommes d'accord avec le Dr Weinek pour constater l'existence de deux vallées profondes, allant déboucher dans la partie méridionale du cirque voisin d'Alphonsus. Mais, pour lui, ces deux vallées s'arrêtent nettement vers le sud sans se relier au cirque d'Arzachel. Nous les voyons, au contraire, se prolonger avec une profondeur moindre, mais encore très apparente, s'infléchir presque à angle droit vers le sud-est et venir creuser sur une grande longueur le rempart oriental d'Arzachel dont elles épousent la forme circulaire. Nous reconnaissons ici la trace d'une force d'érosion remarquable par l'étendue, sinon par l'énergie de ses effets, et agissant à angle droit avec le soulèvement principal qui forme trait d'union entre les cirques d'Arzachel et d'Alphonsus. On se rendra compte sur notre cliché que les deux dépressions secondaires présentent, sur les deux versants de la chaîne qu'elles franchissent, des inclinaisons opposées. Elles auraient donc subi l'effet du soulèvement principal et seraient, par conséquent, plus anciennes.

» Ces clichés agrandis nous semblent pouvoir être considérés comme une réalisation partielle de l'idée de M. Holden, qui estime que les photographies de Lick permettraient l'exécution d'un atlas, dont l'échelle serait calculée à raison de six pieds anglais pour le diamètre de la Lune. Les dimensions auxquelles nous nous sommes arrêtés sont notablement supérieures et l'emploi de plaques à grain plus fin permettrait de les augmenter encore. L'examen détaillé de ces épreuves appellerait bien des remarques; nous nous bornons pour le moment aux plus essentielles.

» Nous voyons aisément les rainures signalées par Schmidt à la base est des Apennins, et que M. Neison a considérées comme trop incertaines pour les reproduire sur ses cartes. Par contre, la rainure que Schmidt figure comme faisant trait d'union entre les Apennins et le Caucase n'est pour nous qu'une dépression simple, à forme nettement linéaire, mais ne possédant pas deux versants opposés. Une autre rainure, qui part du cirque d'Archimède et se dirige vers les Apennins, est fort bien visible sur notre épreuve. Le Dr Weinek, averti de son existence, a vainement

cherché à la retrouver sur deux clichés de Lick, pris sous des éclairages opposés. Les petites taches très nettes que l'on remarque sur le bord est d'Archimède, au sud d'Aristillus, en travers du cirque de Lexell, sont des défauts du cliché primitif. On remarquera qu'ils se distinguent à première vue des accidents de terrain qui se trouvent dans la même région. Si toutefois une confusion de ce genre paraissait à craindre, on pourra lever l'incertitude, ainsi que nous l'avons expliqué, par la comparaison d'épreuves prises à de courts intervalles. On décidera par là si de faibles différences de teintes doivent être considérées comme réelles ou comme résultant d'une irrégularité accidentelle dans l'action chimique. L'examen des agrandissements pourrait aussi, dans certains cas, conduire à des interprétations inexactes, car l'opérateur le plus soigneux ne peut toujours éviter qu'il ne se produise de petites taches sur les épreuves. Mais ces difficultés se résoudront de la même manière que pour les clichés directs. Elles seraient, en tous cas, une source d'erreurs bien moins fréquentes que celles qui sont inhérentes aux méthodes graphiques.

» En résumé, nos recherches confirment celle du Dr Weinek concernant la valeur scientifique des photographies lunaires obtenues à l'aide d'instruments à long foyer. Elles les complètent en montrant la possibilité d'obtenir, par la seule action de la lumière, des agrandissements aussi clairs, aussi détaillés que les meilleurs dessins et l'emportant sur eux par leur effet artistique et leur caractère d'authenticité. Si encourageants que soient ces premiers résultats, ils ne nous font pas perdre de vue les étapes qui nous séparent encore de l'exécution d'un atlas lunaire général. Il reste à examiner si nos épreuves pourront fournir de nombreuses reproductions, sur verre ou sur papier, qui ne leur soient pas trop inférieures. Nous avons aussi à étudier comparativement la méthode des agrandissements directs, effectués sur la lunette elle-même. Ce procédé, s'il conduit aux résultats espérés, aurait le grand avantage de se prêter immédiatement aux tirages sur papier. D'ailleurs, il est éminemment désirable qu'un travail aussi considérable, tel que la description générale de la surface de la Lune, et qui nécessite des recherches d'une nature très délicate et très variée, soit poursuivi simultanément par plusieurs établissements scientifiques. La multiplicité des résultats fournis par des instruments et des observateurs différents est seule capable de fournir un contrôle rigoureux et d'ouvrir la voie à de nouveaux progrès. »

CHIMIE. — *Sur une nouvelle série de sulfophosphures, les thiohypophosphates ;*
par M. C. FRIEDEL.

« Ayant cherché à faire réagir à une température élevée le pentasulfure de phosphore sur le fer, j'ai obtenu un composé gris de fer en lamelles éclatantes, ressemblant au fer oligiste ou au graphite ; j'ai reconnu que c'est un sulfophosphure d'un type nouveau, correspondant parmi les composés oxygénés du phosphore aux sels de l'acide hypophosphorique.

» Outre le composé ferreux, j'ai préparé ceux d'un certain nombre d'autres métaux. Tous les métaux sur lesquels j'ai opéré m'ont donné des résultats satisfaisants et des composés cristallisés. Je ne doute pas que la série ne puisse s'étendre beaucoup encore. Si je ne l'ai pas complétée jusqu'ici, ce sont plutôt les difficultés et les longueurs des analyses qui m'en ont empêché, que celles de la synthèse pour laquelle un petit nombre d'heures sont suffisantes.

» Dans mon premier essai, j'avais enfermé, dans un tube en verre dur scellé à la lampe, du sulfure de phosphore et du fer, et j'avais chauffé le tube, entouré de clinquant, au rouge sombre, sur une grille à analyse. Malgré la précaution que l'on avait prise de chauffer moins fortement les extrémités du tube non soutenues par le clinquant, l'une d'elles avait fini par se souffler. Néanmoins, le tube renfermait encore de belles lamelles de sulfophosphure de fer.

» J'ai modifié alors le procédé de protection du tube scellé, et je suis arrivé à chauffer celui-ci jusqu'à la température de ramollissement du verre, sans qu'il éclate ou se souffle et voici comment : le tube en verre de Bohême dur, renfermant le métal et le sulfure de phosphore, ou le soufre et le phosphore rouge dans les proportions voulues, est fermé à la lampe de manière à ne pas dépasser une longueur de 20^{cm} à 25^{cm}. Il est introduit dans un tube de fer comme ceux qui servent à protéger les tubes scellés qu'on chauffe dans les bains d'huile ou dans les blocs Wiesnegg, dans lequel on a disposé une couche de sable fin bien sec. Par dessus le tube de verre, on verse du sable, en le tassant soigneusement, jusqu'à ce que la gaine de fer soit entièrement remplie et l'on bouche la gaine. Si celle-ci est assez longue et a, comme d'ordinaire, 60^{cm} environ, on peut se servir d'un bouchon de liège qui sert à maintenir solidement le sable. Les deux extrémités de la gaine peuvent même être bouchées de la sorte sans incon-

vénient, pourvu que l'on se contente de chauffer la partie centrale dans laquelle se trouve le tube, et que les bouchons soient assez éloignés des portions chauffées au rouge. On peut, en effet, porter dans ces conditions la partie médiane de la gaine et, par conséquent, le tube intérieur au rouge, sans qu'il y ait rupture. Il faut néanmoins pour cela que la gaine soit d'une solidité suffisante. J'avais essayé, d'abord, d'employer des étuis en laiton, mais ceux-ci ne sont pas assez résistants et chaque fois l'appareil a éclaté. Il en est allé de même quand on a employé des gaines de fer amincies par un long usage. En dehors de ces quelques insuccès, les opérations ont toujours réussi. Je pense d'ailleurs que cette méthode, permettant de chauffer des tubes clos à une température élevée, pourra rendre des services dans beaucoup d'autres circonstances. Les tubes, lorsqu'on les retire de la gaine, sont entièrement recouverts de grains de sable qui se sont incrustés dans le verre. A part cela, ils sont intacts, et, dans les expériences que j'ai faites, inattaqués à l'intérieur.

» Après avoir employé d'abord le sulfure de phosphore, et avoir eu quelque peine à isoler les produits formés, j'ai trouvé préférable, dans la plupart des cas, pouvant prévoir, par analogie, la composition du sulfophosphore qui devait se former, d'enfermer dans le tube les quantités nécessaires du métal, de soufre et de phosphore rouge, ce dernier soigneusement lavé à l'eau et à l'alcool, puis séché. Dans ces conditions, le plus habituellement, on obtient le sulfophosphore à l'état de pureté et cristallisé.

» Il est utile qu'il en soit ainsi, car la purification du produit n'est pas toujours très facile. Celui de fer, qui a été obtenu plusieurs fois mélangé d'un excès de sulfophosphore, peut être purifié par un traitement avec une lessive de soude étendue, qui attaque plus facilement le sulfure de phosphore que le sulfophosphore, ou mieux encore, en le chauffant jusqu'au rouge dans un tube fermé par un bout. Le sulfure de phosphore distille et se condense sur les parois ; le phosphosulfure de fer résiste à ce traitement, quand il est chauffé, bien entendu, à l'abri de l'air. Chauffé à l'air, il brûle avec une flamme où l'on reconnaît la présence du soufre et du phosphore et en laissant un résidu ferrugineux. A la température ordinaire, il est inaltérable. Il n'en est pas de même de quelques autres thiohypophosphates.

» *Thiohypophosphate de fer* : $\text{Ph}^2\text{S}^0\text{Fe}^2$. — Lorsqu'on mélange les proportions convenables de soufre et de phosphore rouge avec un excès

de fil d'archal, et que l'on chauffe au rouge le tube préparé comme il a été dit plus haut, pendant quelques heures, on le trouve garni d'une matière cristallisée en belles lames hexagonales brillantes d'un gris noir ressemblant au fer oligiste ou au graphite, flexibles comme ce dernier. Les lames sont brunes par transparence, quand elles sont très minces et n'agissent pas sur la lumière polarisée parallèle.

» Elles se séparent facilement du fer en excès.

» Elles sont attaquables par l'acide azotique seul, et encore mieux par cet acide avec addition de chlorate de potassium.

» *Thiohypophosphate d'aluminium.* — En chauffant dans le tube de verre scellé 1^{er}, 5 d'aluminium, 5^{er} de soufre et 2^{er} de phosphore rouge bien sec, on a obtenu une matière blanche, un peu brunâtre par places, en lamelles cristallines allongées, transparentes, agissant sur la lumière polarisée et s'éteignant en long. Cette matière se ternit rapidement à l'air et est décomposée par l'eau avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

» *Thiohypophosphate de zinc.* — En chauffant de même et en proportions variées le zinc, le phosphore et le soufre, on a obtenu des masses cristallines d'un jaune très pâle, mélangées encore de sulfure de phosphore d'un jaune plus vif. Tout le zinc n'était d'ailleurs pas attaqué. Il est de tous les métaux sur lesquels j'ai opéré celui qui se prête le moins facilement à la transformation en phosphosulfure et à la préparation du dérivé à l'état de pureté.

» Dans une expérience dans laquelle le tube avait fait explosion, on a trouvé des cristaux blancs transparents, brillants, en aiguilles, en croûtes ou en cristaux isolés, sans action sur la lumière polarisée, qui, d'après leur aspect et leurs propriétés n'étaient autre chose que de la blende.

» *Thiohypophosphate de cuivre : $\text{Ph}^2\text{S}^6\text{Cu}^2$.* — Lorsqu'on chauffe dans le tube du fil de cuivre avec les quantités correspondantes de soufre et de phosphore, on voit que le fil de cuivre est transformé en une matière jaune brun, friable, transparente. Elle est formée de petits cristaux en aiguilles rayonnant de l'axe à la surface et qui agissent fortement sur la lumière polarisée, s'éteignant dans le sens de la longueur. Il n'a pas été possible d'en déterminer la forme cristalline.

» Sur les parois du tube, il était resté une très petite quantité d'une matière d'un rouge de réalgar, ayant l'odeur du phosphore et prenant feu à l'air.

» Les chiffres obtenus sont assez approchés pour qu'il ne soit guère

possible de douter de la formule qui doit être attribuée au composé. C'est un dérivé cuivreux.

» *Thiohypophosphate de plomb* : $\text{Ph}^2\text{S}^6\text{Pb}^2$. — En chauffant dans un tube scellé 2^{gr} de plomb, 2^{gr} de phosphore rouge et 5^{gr} de soufre, on obtient une masse cristalline orangée qui attire l'humidité de l'air. Chauffée à l'ébullition avec de l'eau, la masse est attaquée avec dégagement d'hydrogène sulfuré; au bout d'un certain temps, l'attaque cesse et la masse est transformée en une poudre cristalline jaune orangé agissant fortement sur la lumière polarisée et sur laquelle l'eau est sans action. On l'a ainsi débarrassée de l'excès de sulfure de phosphore qui y était mélangé.

» La forme cristalline n'a pas pu être déterminée; mais on a pu mesurer sur les grains cristallins, qui présentent des faces brillantes et multiples, un angle de 76°, 50 à 77°.

» Une deuxième portion, celle qui a servi à l'analyse II et qui n'a pas été traitée par l'eau bouillante, a été obtenue en chauffant ensemble 4^{gr}, 14 de plomb, 1^{gr}, 92 de soufre et 0^{gr}, 62 de phosphore.

» *Thiohypophosphate d'argent* : $\text{Ph}^2\text{S}^6\text{Ag}^4$. — On a chauffé pendant quelques heures 2^{gr}, 16 d'argent, 1^{gr}, 92 de soufre et 0^{gr}, 62 de phosphore.

» On a obtenu une masse cristalline jaune de soufre, qui brunit lorsqu'on la chauffe et qui, au rouge, brûle avec une flamme de phosphore en laissant une matière brune cassante.

» *Thiohypophosphate de mercure* : $\text{Ph}^2\text{S}^6\text{Hg}^2$. — 6^{gr} de mercure, 1^{gr} de phosphore, 3^{gr} de soufre ayant été chauffés ensemble, dans un tube scellé, ont donné une masse cristalline jaune de soufre; il restait une petite quantité de sulfure de phosphore en gouttes non cristallisées. Les lames cristallines, facilement clivables, agissent fortement sur la lumière polarisée et montrent, en lumière convergente, un système d'anneaux excentré.

» L'eau les attaque lentement à l'ébullition avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Avec la potasse, l'attaque est plus rapide et il reste un résidu de sulfure de mercure.

» On a pu, en opérant avec précaution et en présence d'un excès de sulfure de phosphore, sublimer dans le vide une certaine quantité de la matière. Le sulfure de phosphore se condense plus loin. Lorsqu'on chauffe brusquement, il y a décomposition et formation de produits noirs. Dans un tube large, la matière s'enflamme d'abord, puis une partie se sublime.

» La matière jaune noircit peu à peu à la lumière. Certaines préparations

faites avec un petit excès de mercure sont, par places, colorées en orangé, sans doute par suite de la présence d'une petite quantité de cinabre.

» *Thiohypophosphates d'étain* : $\text{Ph}^2\text{S}^6\text{Sn}^2$ et $\text{Ph}^2\text{S}^0\text{Sn}$. — On a obtenu deux composés assez différents d'aspect suivant les proportions d'étain, de soufre et de phosphore que l'on a fait réagir.

» En employant 2^{gr}, 36 d'étain, 1^{gr}, 92 de soufre et 0^{gr}, 62 de phosphore, on a retiré des tubes une belle matière cristalline d'un jaune orangé.

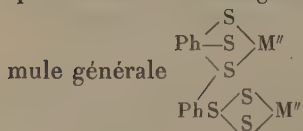
» L'ébullition avec l'eau l'attaque avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Avec la potasse légèrement étendue d'eau, le produit se dissout assez rapidement et complètement. C'est même la meilleure manière de le dissoudre pour le soumettre à l'analyse. L'analyse a présenté d'assez grandes difficultés. On n'est arrivé à des résultats satisfaisants qu'en se servant de la méthode électrolytique après dissolution dans la potasse avec ou sans addition de soufre.

» Dans la liqueur privée d'étain, on a dosé le phosphore et le soufre, ce dernier lorsqu'on n'avait pas été obligé d'en ajouter une certaine quantité.

» Quand on a employé 1^{gr}, 18 d'étain, 1^{gr}, 92 de soufre et 0^{gr}, 62 de phosphore, on a obtenu une masse cristalline fondue, rayonnée, brun-jaunâtre s'altérant à l'air en devenant opaque et jaune et en dégageant de l'hydrogène sulfuré.

» Ce dernier composé est le dérivé stannique, le précédent étant le dérivé stanneux.

» On voit donc que l'on a obtenu ainsi une série de corps bien définis qu'il convient d'envisager comme des thiohypophosphates ayant pour for-



» Berzélius a décrit un certain nombre de sulfophosphures obtenus par voie sèche, par l'action des sulfures de phosphore sur les sulfures métalliques ou du soufre sur les phosphures métalliques; mais aucun n'appartient à la série qui vient d'être décrite. Ils correspondent aux types $\text{Ph}^2\text{S}^2\text{M}''$, $\text{Ph}^2\text{S}^5\text{M}''^2$, $\text{Ph}^2\text{S}^7\text{M}''^2$ (*Pogg. Ann.*, t. LIX, p. 467). »

GÉOLOGIE. — *Sur deux menhirs trouves dans les bois de Meudon;*
par M. BERTHELOT.

« Les gisements de grès ne sont pas rares aux environs de Paris; on exploite cette roche en carrière à Châtillon, dans la vallée de l'Yvette et ailleurs, et l'on rencontre des échantillons disséminés en bien des endroits. Les champs du Haut-Sèvres en contenaient un certain nombre, il y a cinquante ans. Ils donnaient leur nom à la Sente des Grès, devenue depuis la rue des Grès; mais ils ont disparu, ayant été exploités lors de la construction récente des villas avoisinantes. On peut même apercevoir encore un fragment de grès en roche, dans un sentier qui monte en pente rapide le long du mur du parc de Meudon, près de l'étang de Trivaux.

» Aussi, lorsque j'ai eu occasion d'apercevoir près de la fontaine des Lynx, autrement dite de Sainte-Marie, au-dessus de Fleury, au carrefour de la Garenne, dans l'intérieur de la forêt de Meudon, une roche de grès de forme singulière, récemment mise au jour par suite d'une coupe des bois faite il y a deux ans, ma première pensée a-t-elle été de vérifier si cette roche ne serait pas un fragment naturel demeuré en place. Elle était connue des agents forestiers, comme on devait s'y attendre; mais elle n'a pas été signalée dans les cartes des monuments mégalithiques, publiés par la Commission archéologique des Gaules, ou inscrits dans ses dossiers; notre Confrère, M. Alexandre Bertrand, Directeur du Musée de Saint-Germain, si compétent dans ces questions, et à qui je m'adressai d'abord, n'en avait aucune connaissance. C'est ce qui m'a engagé à en faire l'examen, après autorisation gracieusement accordée par le Directeur des Forêts. Je l'ai fait déchausser, de façon à en reconnaître la base; j'ai pratiqué des fouilles à ses deux extrémités et j'ai dégagé complètement une seconde roche semblable, gisant sous la terre, à un mètre plus loin.

» La roche principale est une table de grès, à peu près triangulaire, dressée verticalement sur l'une de ses tranches et tronquée au sommet. Elle est haute de 2^m,5, large à la base de 2^m,5, au sommet de 0^m,65 environ. Elle est épaisse de 0^m,6 à la base, de 0^m,5 un peu au-dessous du sommet, où elle se rétrécit brusquement jusqu'à 0^m,3. Le sommet tronqué est constitué par un petit parallélogramme horizontal, de 0^m,65 sur 0^m,3 environ. L'orientation de la pierre, c'est-à-dire la direction du plan ver-

tical tracé entre les deux faces dressées, est celle du Levant : ainsi les deux faces verticales sont dirigées l'une vers le nord, l'autre vers le midi.

» Ces divers caractères rappellent ceux des menhirs, trouvés en bien des endroits de la France. Mais, pour établir la véritable nature de la pierre, il était nécessaire d'examiner la base. Une fouille pratiquée avec précaution l'a mise à nu tout entière et j'ai pu constater que la pierre n'était pas implantée sur roche, ou dans une couche de sable siliceux avec laquelle elle aurait fait corps, comme il arrive dans la forêt de Fontainebleau.

» Sa base est très nettement isolée et posée horizontalement sur un sol purement argileux. En d'autres termes, elle a été dressée à cette place, après avoir été apportée d'une distance plus ou moins considérable : peut-être de la région de la porte de Châtillon, située à 1^{km}, 5 environ, où se trouvent d'anciennes carrières de grès ; les bois les plus voisins ne renferment pas de roche semblable.

» J'ai pratiqué une fouille sous la tête orientale de la pierre ; il s'y trouvait des meulières plates, empilées, mêlées d'argile, sans autre objet. Le sol portait d'ailleurs en ce point les traces d'un remaniement plus moderne, mais dont il est impossible de fixer la date. Sous la roche même, aucun remaniement, non plus qu'à son extrémité occidentale.

» En avant du menhir dressé que je viens de décrire, la fouille a permis d'en reconnaître un second, celui-là renversé, un peu plus petit. Il a la forme d'une table pentagonale, irrégulière ; la plus grande dimension est de 2^m entre deux angles opposés ; on mesure 1^m, 8 de la pointe à la base. L'épaisseur est la même que celle de la première, c'est-à-dire qu'elle varie de 0^m, 65 à 0^m, 35. Ce menhir a glissé à une certaine époque, sur une forte meulière plate qui le calait, et que j'ai pu extraire, après avoir fait soulever le menhir avec des leviers. Aucun autre objet ne s'y trouvait et le sol inférieur n'était pas remanié. D'après la position actuelle de ce second menhir, son orientation, lorsqu'il était dressé, était probablement la même que celle du premier qu'il précédait. J'ai fait poursuivre la fouille plus loin et faire des sondages dans cette direction, avec l'espérance de rencontrer soit d'autres menhirs, soit peut-être un dolmen ; mais sans rien observer de plus.

» L'existence de ces deux menhirs dans le bois de Meudon doit être rapprochée de celle du dolmen de grès découvert, il y a quarante ans environ, dans l'avenue du château de Meudon et qui se trouve aujourd'hui sur la terrasse, ainsi que des ateliers de l'âge de pierre, signalés dans le

bois de Clamart par M. Rivière ⁽¹⁾. L'endroit où gisent les menhirs est intéressant : c'est une région remplie de sources, résultant du drainage de la plaine de Châtillon et arrêtées au niveau de la couche d'argile imperméable. Elles alimentent les étangs (artificiels) de Trivaux, de Chalais, de Villebon. Ces sources ont dû attirer l'attention des anciens habitants de la contrée sur le point où ils érigèrent autrefois les deux menhirs que je viens de signaler. »

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination de deux de ses Membres qui devront faire partie de la Commission de vérification des comptes.

MM. DE BUSSY et MAURICE LÉVY réunissent la majorité des suffrages.

MÉMOIRES PRÉSENTES.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la réduction d'un système différentiel quelconque à une forme complètement intégrable.* Mémoire de M. RIQUIER, présenté par M. Picard. (Extrait par l'auteur.)

(Commissaires : MM. Darboux, Picard, Appell.)

« Ce Mémoire contient l'exposé détaillé de mes recherches sur la théorie générale des systèmes différentiels. Ses conclusions, que j'ai déjà formulées dans diverses Notes communiquées à l'Académie, peuvent se résumer comme il suit :

» *Étant donné un système différentiel impliquant à la fois un nombre quelconque de fonctions inconnues et un nombre quelconque de variables indépendantes, de simples éliminations, combinées avec des différentiations, permettent, dans les circonstances générales, de les ramener d'abord à une forme complètement intégrable, dont l'ordre est presque toujours supérieur à 1, puis de proche en proche à une forme linéaire et complètement intégrable du premier ordre.* »

(¹) *Comptes rendus*, t. CI, 1190; 1885.

M. **BÉRAUD** adresse une nouvelle série de couleurs de cobalt, destinées à la peinture sur porcelaine.

(Renvoi à la Commission précédemment nommée.)

M. **F. BECIÉ** adresse de Vickovar (Autriche-Hongrie) une Note relative à un mode de traitement des vignes phylloxérées.

(Renvoi à la Commission du Phylloxera.)

CORRESPONDANCE.

M. le **MINISTRE DU COMMERCE, DE L'INDUSTRIE, DES POSTES ET DES TÉLÉGRAPHES** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats pour la chaire de Constructions civiles, actuellement vacante au Conservatoire national des Arts et Métiers.

(Renvoi à la Section de Mécanique.)

ÉLECTRICITÉ. — *Sur le pouvoir inducteur spécifique du verre.* Note de M. **F. BEAULARD**, présentée par M. Lippmann.

« La détermination du pouvoir inducteur spécifique du verre présente des difficultés particulières, qui tiennent à la nature même du phénomène qui est complexe; aussi la valeur numérique de ce coefficient est-elle mal déterminée : les nombres trouvés par les différents auteurs présentent des écarts parfois considérables, et n'obéissent pas, en général, à la loi de Maxwell.

» Je me suis proposé d'étudier principalement l'*influence du temps de charge*, et de chercher, par un artifice particulier, la valeur du pouvoir inducteur spécifique du verre, pour un temps de charge égal à zéro.

» La méthode employée est la méthode balistique; elle consiste à lancer successivement dans un galvanomètre le courant de charge du condensateur avec ou sans lame de verre. Il est nécessaire de tenir compte de l'amortissement toujours sensible et d'en corriger la déviation galvanométrique.

» Le condensateur employé est formé de plateaux rectangulaires en bois

recouverts d'étain et séparés par des cales d'ébonite; pour éliminer l'influence des bords, j'ai utilisé une méthode particulière ⁽¹⁾ indiquée par M. Blondlot et employée déjà par M. Pérot.

» Soient A la capacité [en unités électrostatiques (G.S.)] du condensateur à air, B la capacité du même condensateur à lame de verre, et x la correction due à l'influence des bords. Si l'on désigne par E l'épaisseur des cales isolantes, par e l'épaisseur de la lame de verre ⁽²⁾, inférieure à la distance des plateaux, par ϵ la différence $E - e$, et enfin par S la surface collectrice des plateaux, on a

$$(1) \quad x + \frac{S}{4nE} = A, \quad x + \frac{S}{4n} \left(\frac{1}{\frac{e}{k} + \epsilon} \right) = B,$$

où k désigne le pouvoir inducteur spécifique.

» En retranchant, pour éliminer x , il vient, après simplifications,

$$(2) \quad k = \frac{1 + (B - A) C e}{1 - (B - A) C \epsilon},$$

en posant, pour abrégér,

$$(3) \quad C = \frac{4n}{S} \frac{E}{e}.$$

» On a opéré avec des temps de charge variables de un demi-centième à huit centièmes de seconde obtenus par une disposition spéciale. Le condensateur était chargé au moyen de piles Daniel (98 volts) ou de piles Gouy (208 volts ou 69 volts).

» Le plateau collecteur communique avec le pôle + de la pile dont le pôle - est au sol; le plateau condensateur est au sol par l'intermédiaire du fil du galvanomètre, lequel est, par suite, parcouru par le courant de charge du condensateur. On opère, successivement, pour un temps de charge donné avec ou sans lame de verre.

» Les résultats sont représentés par une courbe; on porte les temps en abscisses Ox , et les déviations du balistique (proportionnelles aux charges) en ordonnées Oy .

» La courbe relative au verre part de l'origine, s'élève rapidement, ensuite tourne en présentant sa concavité vers l'axe Ox , ensuite elle devient rectiligne; mais cette portion rectiligne de la courbe n'est pas parallèle à

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. CXV, p. 38; 1892.

⁽²⁾ Lame de Saint-Gobain légèrement opaque.

l'axe des temps, à cause de la conductibilité des cales isolantes d'ébonite. *Le prolongement de cette droite vient couper l'axe vertical Oy en un certain point qui correspond à la déviation D que l'on aurait en opérant pendant un temps de charge nul* (1).

» On a, pour exprimer B, la relation

$$(4) \quad B \times V = g \frac{\tau}{2\pi} D,$$

où V représente le potentiel de charge et $g \frac{\tau}{2\pi}$ la constante balistique; de même, pour le condensateur à air, on a

$$(5) \quad A \times V = g \frac{\tau}{2\pi} D';$$

on calcule K par la formule (2)

» Pour faire varier les temps de charge, on interpose entre le condensateur et la pile une machine d'Atwood (2) dont la règle verticale ordinaire est en ébonite et porte deux poulies dont on peut faire varier l'écartement. Un cordon de soie passe dans les gorges des deux poulies; il a été, sur une fraction de sa longueur, rendu conducteur. A cet effet, il a été entouré d'un mince fil de cuivre. Le courant de la pile arrive à l'axe de l'une des poulies tandis que l'axe de la seconde communique avec le condensateur.

» Pendant la chute, le courant passe lorsque la partie conductrice touche à la fois les deux poulies; on fait varier le temps de charge en augmentant la distance des axes de rotation. On a, au préalable, étalonné ces distances en fonction des durées de charge.

» La moyenne d'un certain nombre d'expériences faites à des époques différentes et avec des potentiels de charges variables a donné pour k la valeur de 3,9.

» La courbe des charges en fonction des temps permet une vérification théorique importante.

» Soient E la force électromotrice de la pile, v le potentiel du collecteur au temps t , C la capacité du condensateur, R la résistance du circuit, et Q

(1) Si l'on fait une seconde série de mesures, on constate que cette partie rectiligne est moins oblique à l'axe Ox et se rapproche davantage de l'horizontale; mais son prolongement coupe l'axe Oy au même point que dans le cas précédent. Cela tient à une diminution de la conductibilité de l'ébonite.

(2) Disposition déjà employée par M. Pérot (*Journal de Physique*, 2^e série, t. X; avril 1891).

la charge au temps t , on a

$$(6) \quad CR \frac{dv}{dt} + v = E, \quad i = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dv}{dt},$$

d'où l'on déduit facilement la relation

$$(7) \quad \frac{dQ}{dt} = \frac{1}{CR} (Q - CE).$$

$Q - CE$ se détermine sur la courbe (à un facteur près), ainsi que $\frac{dQ}{dt}$ qui est un coefficient angulaire de tangente à la courbe; on vérifie, très exactement, que le quotient

$$\frac{Q - CE}{\frac{dQ}{dt}}$$

est constant ⁽¹⁾. »

ELECTROCHIMIE. — *Sur l'électrolyse du sulfate de cuivre.* Note de M. A. CHASSY, présentée par M. Lippmann.

« Si l'on électrolyse du sulfate de cuivre à chaud, on obtient, dans un grand nombre de cas, un dépôt rouge violacé remarquable. A 100° par exemple, avec une densité de courant d'environ un centième d'ampère par centimètre carré, une solution saturée de sulfate de cuivre pur donne sur une électrode en platine un beau dépôt, qui, examiné au microscope, présente de magnifiques cristaux d'un rouge vif, dont les formes dérivent du cube et de l'octaèdre.

» Le dépôt n'est pas toujours homogène; si l'on diminue la température de décomposition, on obtient de petites masses cristallines jaune rougeâtre de cuivre, disséminées à travers les cristaux rouges. Plus la température est basse, plus la proportion de cuivre métallique est grande. Ainsi, vers 40° on obtient seulement quelques cristaux rouges isolés. Une augmentation de la densité du courant ou une diminution de la concentration produisent le même effet qu'un abaissement de la température de l'expérience. Dans tous les cas, pour obtenir les cristaux rouges, il faut une solution presque neutre; l'expérience réussit aussi bien avec un liquide privé d'air par une ébullition prolongée.

(1) Ce travail a été effectué au laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences de Marseille.

» En analysant, par la méthode si précise de M. Riche, le dépôt, quand il ne présente au microscope aucune partie de cuivre jaune, on trouve qu'il représente exactement du sous-oxyde rouge de cuivre, de sorte que les cristaux considérés sont des cristaux de cuprite artificielle.

» Un autre fait intéressant à noter est la différence entre le poids de ce dépôt et le poids de celui que l'on obtient à l'électrode négative d'un voltamètre à sulfate de cuivre froid, en série avec le voltamètre chaud. Le poids du dépôt dans ce dernier surpasse toujours beaucoup celui qui correspondrait à l'oxydation du cuivre déposé dans la solution froide. Le rapport entre les deux dépôts est égal environ à 1,35 dans de bonnes conditions; or le rapport serait seulement égal à 1,12 si le dépôt du voltamètre chaud ne provenait que de l'oxydation d'une quantité de cuivre déposée égale à celle de l'autre voltamètre. Si, dans la solution à 100°, on met une plaque en cuivre, de même dimension que la lame de platine sur laquelle se dépose la cuprite, et pendant le même temps, on obtient bien une légère augmentation de poids, correspondant à une faible oxydation, mais cette augmentation est presque négligeable par rapport à la différence de poids des dépôts des deux voltamètres en série.

» Quant à la diminution de poids de l'électrode positive en cuivre dans la solution chaude, elle est toujours plus petite que l'augmentation de l'autre électrode, par suite de cette faible oxydation du cuivre à chaud. Il faut donc se garder de déduire l'intensité d'un courant, de mesures faites avec une solution chaude de sulfate de cuivre; il y a déjà une faible erreur quand le sel est légèrement acidulé et que la densité du courant est assez grande, mais l'erreur est beaucoup plus importante avec le sel neutre et une faible densité de courant. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'acier manganèse.* Note de M. H. LE CHATELIER, présentée par M. Daubrée.

« L'acier manganèse, alliage de fer et de manganèse (13 pour 100 Mn), qui a été découvert, il y a quelques années, par M. Hadfield, le savant directeur de Hekla Works à Sheffield, possède des propriétés extrêmement singulières. Ce métal n'est pour ainsi dire pas magnétique; de tous les alliages du fer, c'est celui qui présente la résistance électrique la plus élevée, 1^{ohm} pour 1^m de longueur et 1^{mm} de diamètre; enfin, il est d'autant plus malléable qu'il a été trempé plus énergiquement. J'ai antérieure-

ment (X) donné quelques indications sommaires sur la variation de sa résistance électrique avec la température, en annonçant que je reviendrais ultérieurement sur cette question. J'avais en effet rencontré, dans ces expériences, des anomalies qu'il m'avait été jusqu'ici impossible d'expliquer.

» M. Hadfield, continuant de son côté l'étude de cet alliage a reconnu récemment qu'il en existait une seconde variété allotropique, laquelle est magnétique. Il avait obtenu cette nouvelle variété en recuisant, pendant une dizaine de jours, à une température élevée, l'acier manganèse ordinaire. L'existence de ces deux variétés allotropiques donne immédiatement l'explication des anomalies que présentaient mes anciennes expériences; elles avaient, en effet, porté, sans que je m'en fusse rendu compte, tantôt sur l'une, tantôt sur l'autre de ces variétés.

» Quelques expériences récentes m'ont permis de préciser les conditions de transformation des deux variétés de l'acier manganèse l'une dans l'autre. Pour transformer le métal non magnétique en métal magnétique, il faut le recuire à des températures comprises entre 500° et 650° ; à la température de 550° , qui m'a paru être la plus favorable, la durée de la transformation complète est comprise entre une heure et deux heures. Pour transformer le métal magnétique en métal non magnétique, il faut le chauffer à une température égale ou supérieure à 800° , et le refroidir assez rapidement pour empêcher la transformation inverse de se produire entre 500° et 600° . Seulement, comme cette vitesse de transformation est très faible, il suffit d'une vitesse de refroidissement également très faible pour l'empêcher de se produire. Le refroidissement spontané à l'air suffit dans tous les cas, pour obtenir le résultat voulu. Ce fait est analogue à celui qui se produit pour certains aciers au chrome ou au tungstène, qui trempent complètement par simple refroidissement à l'air. La seule différence est que, dans le cas de ces deux derniers métaux, la transformation supprimée par la trempe est celle du carbure de fer, tandis que, dans le cas de l'acier manganèse, c'est la transformation de la variété non magnétique du métal qui est empêchée.

» Les deux Tableaux ci-après donnent la variation de la résistance électrique et la dilatation en fonction de la température, pour les deux variétés de l'acier manganèse :

(¹) *Comptes rendus*, 10 février 1890.

Résistance électrique d'un fil de 1^{mm} de longueur et 1^{mm},4 de diamètre.

Température.....	15°	90°	300°	500°	635°	730°	850°	965°	1020°
Résistance { non magnétique.	1 ^w ,06	1 ^w ,19	1 ^w ,44	1 ^w ,65	»	»	1 ^w ,88	»	1 ^w ,97
{ magnétique.....	0 ^w ,88	0 ^w ,99	1 ^w ,27	1 ^w ,5	1 ^w ,7	1 ^w ,79	»	1 ^w ,93	1 ^w ,97

Dilatation d'une tige de 100^{mm} de longueur.

Température.....	280°	500°	680°	830°	990°	1060°
Dilatation.....	0 ^{mm} ,35	0 ^{mm} ,67	1 ^{mm} ,05	1 ^{mm} ,43	1 ^{mm} ,97	2 ^{mm} ,09

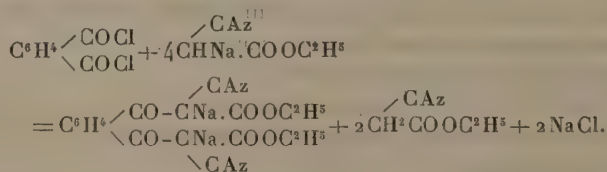
» Les deux courbes de résistance électrique se rencontrent à 740° et, pour les températures supérieures, se confondent l'une avec l'autre. Cela montre que cette température de 740° est celle de transformation des deux variétés du métal; or, cette même température est précisément pour le fer doux celle de passage de l'état magnétique à l'état non magnétique. Cela conduirait à supposer que l'acier manganèse est constitué par un mélange mécanique de fer et d'une combinaison définie de fer et manganèse qui, dans aucun cas, ne serait magnétique; le fer seul éprouverait sa transformation normale, elle se ferait seulement plus lentement en raison de la présence de la combinaison manganésée.

» La dilatation des deux variétés d'acier manganèse a été trouvée la même, ce qui exclurait l'existence d'un changement de dimension au point de transformation. L'acier manganèse trempé à l'eau éprouve immédiatement par le recuit une contraction définitive de 0^{mm},4 sur 100^{mm}. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'éther métaphthalodicyanacétique.*

Note de M. **LOCHER**, présentée par M. Friedel.

« Dans notre dernière Communication ⁽¹⁾, nous avons décrit la préparation et les propriétés de l'éther paraphthalodicyanacétique. Nous résumons aujourd'hui l'histoire du dérivé en méta :



(1) *Comptes rendus*, t. CXIX, p. 1

» Ce composé se prépare comme son isomère en para; 16^{gr},2 d'éther cyanacétique sodé sec et bien pulvérisé sont mis en suspension dans 65^{gr} d'éther anhydre; on ajoute 6^{gr},19 de chlorure d'isophthalyle dissous dans 15^{gr} d'éther, et l'on abandonne pendant vingt-quatre heures, en agitant de temps à autre. La condensation est alors terminée; on achève l'opération comme nous l'avons indiqué pour l'éther en para.

» L'éther métaphthalodicyanacétique est l'analogue complet de son isomère en para. Il cristallise en aiguilles blanches, microscopiques, fondant nettement à 191°-192°; il est insoluble dans l'eau, très soluble dans le chloroforme, soluble dans les autres dissolvants organiques.

» L'eau bouillante, les alcalis et les acides forts le décomposent en éther cyanacétique et acide métaphthalique.

» Ce corps est un acide bibasique qu'on peut titrer à la phénolphtaléine, en solution hydroalcoolique.

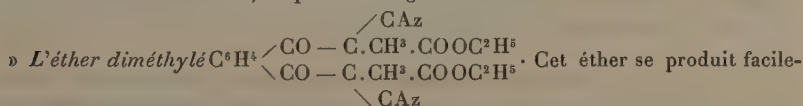
» Nous avons préparé et analysé en outre :

» *Le sel diargentique* C¹⁸H¹⁴Ag²Az²O⁶, poudre blanche, amorphe, insoluble dans l'eau et noircissant à la lumière.

» *Le sel cuivrique* C¹⁸H¹⁴CuAz²O⁶ + 2H²O, composé vert qui perd son eau de cristallisation dans le vide.

» *Le sel ferrique* (C¹⁸H¹⁴Az²O⁶)³fe², poudre brun-rougeâtre, ayant l'apparence cristalline, insoluble dans l'eau et dans les dissolvants organiques.

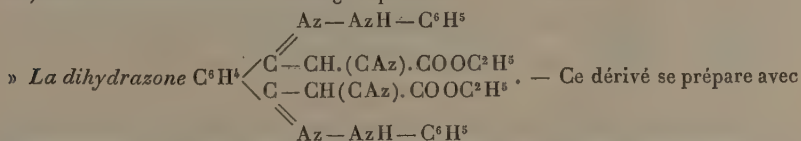
» *Le sel ammoniacal* C¹⁸H¹⁴Az²O⁶(AzH³)², poudre blanche cristalline, soluble dans l'eau et fondant à 130°-133°, en perdant du gaz ammoniac.



ment en partant du sel diargentique; on opère de la façon suivante :

» Une molécule du sel diargentique sec et bien pulvérisé est mise en suspension dans 20^{cc} d'alcool méthylique dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant; on y ajoute deux molécules d'iodure de méthyle et on chauffe pendant une heure au bain-marie. L'iodure d'argent se précipite, tandis que l'éther diméthylé reste en solution. Ayant filtré, on évapore une partie de l'alcool et on laisse cristalliser. On obtient ainsi l'éther sous la forme de cristaux blancs et brillants. Après une seule cristallisation dans l'alcool méthylique, le corps est parfaitement pur.

» L'éther métaphthalodiméthylidicyanacétique cristallise en fines aiguilles blanches microscopiques, fondant à 188°. Il est insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines, soluble dans les dissolvants organiques.



la même facilité que celui de l'isomère en para; on opère au sein du chloroforme et on fait cristalliser le produit dans l'alcool absolu.

» La dihydrazone cristallise en aiguilles blanches microscopiques, rougissant à l'air;

elle est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans tous les dissolvants organiques et fond à 260°-261° (¹). Elle est décomposée à chaud par l'eau, les alcalis et les acides.

» Nos deux éthers phtalodicyanacétiques sont les isomères de l'éther orthophtalodicyanacétique que M. Muller a obtenu en faisant réagir à *froid* le chlorure de phtalyle ordinaire sur l'éther sodocyanacétique. Dans cette réaction il se forme en plus de l'éther orthophtalylmonocyanacétique $C^6H^4 \cdot C^2O^2 : C(CAz)COOC^2H^5$ (²); nous avons essayé de préparer l'isomère de ce corps en partant du chlorure de méta- et paraphtalyle. Bien que nous nous soyons placé dans les conditions les plus variées, nous n'avons pas réussi à isoler un produit répondant à la formule $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} C \begin{matrix} \diagup CAz \\ \diagdown COOC^2H^5 \end{matrix}$ (1,3 ou 1,4). Nous ne nions pas la possibilité de l'existence d'un pareil composé; mais nous pouvons affirmer que, d'après nos expériences, ce produit doit posséder une grande instabilité (³). »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Combinaisons organo-métalliques du bornéol, du camphre et du camphre monochloré, avec le chlorure d'aluminium*. Note de M. G. PERRIER, présentée par M. Friedel.

« *Bornéol et chlorure d'aluminium*. — Lorsqu'on chauffe au bain-marie, vers 70° et 80°, 2 molécules de bornéol pulvérisé et 1 molécule de chlorure d'aluminium anhydre récemment préparé, il se produit une réaction vive sans dégagement sensible d'acide chlorhydrique; la masse se liquéfie en partie. En chauffant vers 110° à 120°, on complète la réaction, et l'on obtient un liquide bien homogène qui, par refroidissement, se prend en une masse cristalline jaune-brun; cette dernière, traitée par l'eau, régénère le bornéol.

» Si l'on répète la même expérience en présence de sulfure de carbone, on obtient un produit bien défini, sous forme de cristaux volumineux. Ce nouveau produit se dissociant dans une quantité trop grande de sulfure de carbone, il est important d'opérer de la façon suivante :

» Dans un ballon de 150^{cm}, contenant 10^{gr} de bornéol (2 molécules), dissous dans

(¹) Nous avons donné par erreur le même point de fusion à l'hydrazone *para* (*Comptes rendus*, t. CXIX, p. 165; le vrai point de fusion de ce dérivé est 267°-268°.

(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 7^e série, t. I, p. 499.

(³) Travail fait à l'Institut chimique de Nancy (Laboratoire de M. Haller).

40^{cm} de sulfure de carbone, on ajoute 8^{gr} de chlorure d'aluminium (1 molécule). La combinaison s'effectue à la température ordinaire avec un dégagement de chaleur assez considérable. On achève la réaction en chauffant le ballon au bain-marie et au réfrigérant ascendant pendant une demi-heure environ.

» Il s'est formé une liqueur rouge foncé parfaitement limpide, qui, par refroidissement, laisse cristalliser le nouveau produit.

» Il se présente tantôt en petites lamelles hexagonales roses, tantôt en cristaux volumineux atteignant parfois une longueur de plusieurs centimètres. La coloration rose est due à des traces d'impureté et à l'action de la lumière.

» Ce produit est très altérable à l'air; le benzène, le toluène et le chloroforme le décomposent en partie à chaud avec dégagement d'acide chlorhydrique. L'eau le décompose assez vivement, en donnant une solution de chlorure d'aluminium et régénérant le bornéol.

» Soumis à l'analyse, les cristaux ont donné des résultats qui correspondent à la formule $(C^{10}H^{18}O)^2Al^2Cl^6$.

» *Camphre et chlorure d'aluminium.* — Le camphre et le chlorure d'aluminium se combinent dans les mêmes conditions, pour donner un produit analogue au précédent. Ce dernier se dissociant dans un excès de sulfure de carbone, nous employons les proportions suivantes : 10^{gr} de camphre (2 molécules), 100^{gr} de sulfure de carbone, 9^{gr} de chlorure d'aluminium (1 molécule).

» La combinaison obtenue est très altérable à l'air; la lumière la colore en rouge; elle se présente parfois en petites lamelles, mais le plus souvent en grandes lamelles atteignant plusieurs centimètres.

» L'eau la décompose en régénérant le camphre.

» L'analyse conduit à la formule $(C^{10}H^{16}O)^2Al^2Cl^6$.

» Le camphre monochloré, fondant à 97°, se combine également au chlorure d'aluminium. Le produit obtenu est parfaitement cristallisé; ce sont de grandes lamelles nacréées, blanches, très altérables à l'air, décomposables par l'eau et répondant à la formule $(C^{10}H^{15}ClO)^2Al^2Cl^6$.

» Le perchlorure de fer anhydre donne également des combinaisons avec ces trois corps. Ces combinaisons n'ont pas encore été analysées (1). »

(1) Ce travail a été fait au laboratoire de Chimie de la Faculté des Sciences de Caen.

elle est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans tous les dissolvants organiques et fond à 260°-261° (1). Elle est décomposée à chaud par l'eau, les alcalis et les acides.

» Nos deux éthers phtalodicyanacétiques sont les isomères de l'éther orthophtalodicyanacétique que M. Muller a obtenu en faisant réagir à froid le chlorure de phtalyle ordinaire sur l'éther sodocyanacétique. Dans cette réaction il se forme en plus de l'éther orthophtalylmonocyanacétique $C^6H^4.C^2O^2:C(CAz)COOC^2H^5$ (2); nous avons essayé de préparer l'isomère de ce corps en partant du chlorure de méta- et paraphtalyle. Bien que nous nous soyons placé dans les conditions les plus variées, nous n'avons pas réussi à isoler un produit répondant à la formule $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} C \begin{smallmatrix} \diagup CAz \\ \diagdown COOC^2H^5 \end{smallmatrix}$ (1,3 ou 1,4). Nous ne nions pas la possibilité de l'existence d'un pareil composé; mais nous pouvons affirmer que, d'après nos expériences, ce produit doit posséder une grande instabilité (3). »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Combinaisons organo-métalliques du bornéol, du camphre et du camphre monochloré, avec le chlorure d'aluminium.* Note de M. G. PERRIER, présentée par M. Friedel.

« *Bornéol et chlorure d'aluminium.* — Lorsqu'on chauffe au bain-marie, vers 70° et 80°, 2 molécules de bornéol pulvérisé et 1 molécule de chlorure d'aluminium anhydre récemment préparé, il se produit une réaction vive sans dégagement sensible d'acide chlorhydrique; la masse se liquéfie en partie. En chauffant vers 110° à 120°, on complète la réaction, et l'on obtient un liquide bien homogène qui, par refroidissement, se prend en une masse cristalline jaune-brun; cette dernière, traitée par l'eau, régénère le bornéol.

» Si l'on répète la même expérience en présence de sulfure de carbone, on obtient un produit bien défini, sous forme de cristaux volumineux. Ce nouveau produit se dissociant dans une quantité trop grande de sulfure de carbone, il est important d'opérer de la façon suivante :

» Dans un ballon de 150^{cm}, contenant 10^{gr} de bornéol (2 molécules), dissous dans

(1) Nous avons donné par erreur le même point de fusion à l'hydrazone *para* (*Comptes rendus*, t. CXIX, p. 165; le vrai point de fusion de ce dérivé est 267°-268°.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 7^e série, t. I, p. 499.

(3) Travail fait à l'Institut chimique de Nancy (Laboratoire de M. Haller).

40^{em} de sulfure de carbone, on ajoute 8^{gr} de chlorure d'aluminium (1 molécule). La combinaison s'effectue à la température ordinaire avec un dégagement de chaleur assez considérable. On achève la réaction en chauffant le ballon au bain-marie et au réfrigérant ascendant pendant une demi-heure environ.

» Il s'est formé une liqueur rouge foncé parfaitement limpide, qui, par refroidissement, laisse cristalliser le nouveau produit.

» Il se présente tantôt en petites lamelles hexagonales roses, tantôt en cristaux volumineux atteignant parfois une longueur de plusieurs centimètres. La coloration rose est due à des traces d'impureté et à l'action de la lumière.

» Ce produit est très altérable à l'air; le benzène, le toluène et le chloroforme le décomposent en partie à chaud avec dégagement d'acide chlorhydrique. L'eau le décompose assez vivement, en donnant une solution de chlorure d'aluminium et régénérant le bornéol.

» Soumis à l'analyse, les cristaux ont donné des résultats qui correspondent à la formule $(C^{10}H^{18}O)^2Al^2Cl^0$.

» *Camphre et chlorure d'aluminium.* — Le camphre et le chlorure d'aluminium se combinent dans les mêmes conditions, pour donner un produit analogue au précédent. Ce dernier se dissociant dans un excès de sulfure de carbone, nous employons les proportions suivantes : 10^{gr} de camphre (2 molécules), 100^{gr} de sulfure de carbone, 9^{gr} de chlorure d'aluminium (1 molécule).

» La combinaison obtenue est très altérable à l'air; la lumière la colore en rouge; elle se présente parfois en petites lamelles, mais le plus souvent en grandes lamelles atteignant plusieurs centimètres.

» L'eau la décompose en régénérant le camphre.

» L'analyse conduit à la formule $(C^{10}H^{16}O)^2Al^2Cl^0$.

» Le camphre monochloré, fondant à 97°, se combine également au chlorure d'aluminium. Le produit obtenu est parfaitement cristallisé; ce sont de grandes lamelles nacrées, blanches, très altérables à l'air, décomposables par l'eau et répondant à la formule $(C^{10}H^{15}ClO)^2Al^2Cl^0$.

» Le perchlorure de fer anhydre donne également des combinaisons avec ces trois corps. Ces combinaisons n'ont pas encore été analysées⁽¹⁾. »

(1) Ce travail a été fait au laboratoire de Chimie de la Faculté des Sciences de Caen.

» *Éther éthylisocampholique* $C^{10}H^{17}(C^2H^5)O^2$. — Liquide incolore, huileux, d'odeur très désagréable. Sa densité à 0° est 0,9477.

» *Amide isocampholique* $C^{10}H^{17}AzO$. — L'isocampholate d'ammoniaque, chauffé à 210° pendant six heures, se transforme en une amide correspondante, comme le montre l'analyse du produit formé.

» Cristallisée dans l'eau bouillante, elle se présente en paillettes nacrées assez solubles à chaud, presque insolubles à froid dans l'eau; elle se dissout, au contraire, très facilement dans l'alcool et dans l'éther. Elle fond à 116°.

» Contrairement à l'acide campholique, son isomère se comporte comme un acide fort avec les réactifs colorés, n'est pas précipité par l'acide carbonique de ses dissolutions alcalines, est éthérifié à la température ordinaire par l'action de l'alcool et de l'acide chlorhydrique et l'éther formé est saponifiable par les alcalis.

» Les propriétés de l'acide isocampholique et de ses dérivés montrent qu'il ne peut être confondu avec aucun des acides de même composition connus jusqu'à ce jour. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du pentachlorure de phosphore sur la quinone tétrachlorée*. Note de M. ET. BARRAL, présentée par M. Friedel.

« En chauffant à 130°-140° un mélange de 1 molécule de quinone et de 2 molécules de pentachlorure de phosphore, on voit la masse solide se liquéfier très lentement en un liquide jaune. Cette réaction, qui demande trois jours pour s'effectuer dans ces conditions, se fait plus rapidement en vingt-quatre ou trente heures, si l'on ajoute un peu de trichlorure de phosphore.

» Le produit solide, blanc, obtenu par refroidissement, est projeté dans l'eau, lavé, séché et traité par le benzène chaud qui laisse un résidu abondant, presque insoluble, probablement du phosphate de pentachlorophénol.

» La solution benzénique abandonne, par évaporation très lente, un mélange de longues aiguilles de benzène hexachloré et de gros prismes de bichlorure de benzène hexachloré, imprégnés d'une matière huileuse jaune à odeur de quinones chlorées. Le chlorure de Jolin étant soluble dans tous les dissolvants du bichlorure de benzène hexachloré, celui-ci doit être séparé mécaniquement et purifié par plusieurs cristallisations.

» Le produit obtenu est identique au bichlorure de benzène hexachloré, qui a fait le sujet d'une précédente Communication ⁽¹⁾: il cristallise en longs prismes dans la ligroïne et l'éther de pétrole, en gros prismes clinorhombiques dans le benzène.

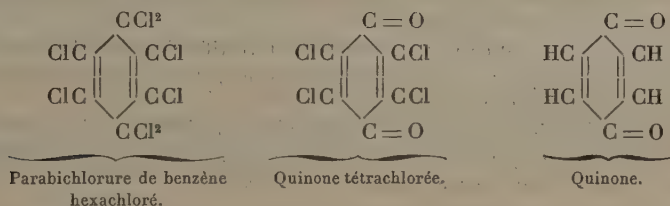
» Ces cristaux fondent à 159°-160° et donnent, à l'analyse, des résultats correspondant à la formule C^6Cl^8 .

(¹) *Comptes rendus*, 7 mai 1894.

» Le bichlorure de benzène hexachloré se volatilise, sans décomposition, quand on le maintient fondu à une température inférieure à 200°; mais il se décompose, au-dessus de cette température, en chlore et benzène hexachloré. Toutefois, en présence du pentachlorure de phosphore, la décomposition a lieu à une température bien inférieure à 200°; cela explique pourquoi M. Graebe n'a obtenu que du benzène hexachloré en chauffant à 180° du chloranile avec du pentachlorure de phosphore.

» L'acide azotique fumant dissout lentement, à chaud, le bichlorure de benzène hexachloré; la solution, maintenue pendant plusieurs heures au bain-marie bouillant, laisse déposer peu à peu des cristaux jaunes de quinone tétrachlorée.

» La transformation en bichlorure de benzène hexachloré, obtenue par la quinone tétrachlorée, dont les deux atomes d'oxygène sont dans la position para, la formation inverse du chloranile par oxydation du bichlorure de benzène hexachloré, donnent la constitution de ces deux corps, et, par suite, celle de la quinone :



» Le corps obtenu par l'action du pentachlorure de phosphore sur le chloranile est donc le parabichlorure de benzène hexachloré.

» Le chloranile est une dicétone chlorée, et la quinone une dicétone (1). »

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur l'essence de Pelargonium de la Reunion*. Note de MM. PH. BARBIER et L. BOUVEAULT, présentée par M. Friedel.

« L'essence de Pelargonium ne paraît pas avoir été étudiée jusqu'ici d'une manière approfondie. Les travaux de Jacobsen et de Semmler semblent se rapporter plutôt à l'essence extraite de l'*Andropogon Schœnanthus* désignée dans le commerce sous le nom d'essence de géranium indou. MM. Bertram et Gildmeister, dans une récente publication, ont affirmé l'identité de trois alcools isomères savoir : le Lémonol (Géraniol)

(1) Ce travail a été fait au laboratoire de Chimie médicale, à la Faculté de Médecine de Lyon.

de l'essence d'*Andropogon Schœnanthus*, l'alcool $C^{10}H^{18}O$ de l'essence de Pelargonium et le Rhodinol de l'essence de roses.

» Nos recherches sur l'essence de Pelargonium dont nous donnons ici les premiers résultats nous permettent de croire que les deux chimistes allemands sont dans l'erreur, au moins pour ce qui est relatif à l'essence de Pelargonium.

» Si l'on soumet à la distillation dans le vide l'essence de Pelargonium brute qui est colorée en jaune verdâtre assez foncé, il passe à basse température des composés volatils et d'odeur désagréable, puis les trois quarts de l'essence passent de 90° à 125° . Le thermomètre monte régulièrement et s'arrête seulement assez longtemps à 115° . Il reste un résidu visqueux assez abondant qui est constitué par un mélange des éthers d'un alcool que nous avons trouvé identique à celui qui forme la portion principale.

» Nous saponifions au préalable l'essence brute par la potasse alcoolique. La solution alcaline contient des acides qui existaient dans l'essence à l'état d'éther; nous reviendrons plus tard sur ces acides.

» Le liquide huileux est ensuite rigoureusement rectifié dans le vide jusqu'à 125° , il reste une faible proportion (7 pour 100 de l'essence) d'un liquide très coloré qui n'a été étudié que superficiellement.

» La rectification dans le vide (10^{mm}) du liquide saponifié a fourni : $\frac{1}{20}$ au-dessous de 80° ; $\frac{3}{8}$ de 80° à 100° ; $\frac{3}{4}$ bouillant à 115° – 116° ; la portion 100° – 115° , assez abondante au début, disparaît complètement pendant la rectification.

» Les portions bouillant au-dessous de 80° , très peu abondantes, n'ont pas été étudiées; notre examen a surtout porté sur les fractions 80° – 100° et 115° – 116° .

» Ces deux fractions possèdent exactement la même composition répondant à la formule $C^{10}H^{18}O$; la portion principale bouillant à 115° – 116° possède une densité à 0° égale à 0,8866; sous une épaisseur de 20^{cm} , elle dévie de $-12^{\circ}28'$. Ce composé est huileux, incolore; possédant une très forte odeur de roses, nous l'appellerons provisoirement *Rhodinol du Pelargonium*. Il donne par l'anhydride acétique un acétate liquide bouillant à 120° sous une pression de 10^{mm} . Cet éther saponifié régénère le Rhodinol pur présentant une odeur moins forte mais plus suave que celle du corps primitif; la densité à 0° est devenue égale à 0,8826 et sous une épaisseur de 20^{cm} il ne dévie plus que de $7^{\circ}12'$. Dans une prochaine Note nous ferons connaître les expériences qui nous ont permis d'établir sa constitution.

» La portion inférieure (80° – 100°) présente de grandes ressemblances avec le Licaréol dont elle a la composition; son odeur elle-même s'en rapproche, quoiqu'elle soit modifiée par une assez forte odeur de menthe. Nous l'avons traitée par l'anhydride acétique pour voir si elle se comportait comme le licaréol. Ce traitement fournit une quantité notable d'hydrocarbure bouillant de 60° à 80° dans le vide et d'éther acétique bouillant aux environs de 120° ; mais la moitié environ du produit n'a pas été altérée même par l'emploi d'un excès d'anhydride.

» Nous avons constaté que cette fraction, bouillant surtout de 90° à 95° , était une acétone. Elle ne réduit pas le nitrate d'argent ammoniacal, elle ne se combine pas au bisulfite, mais elle fournit un oxime qui donne un dérivé acétylé par l'action de l'anhydride acétique. Pour purifier cette acétone nous l'avons entièrement transformée en oxime à l'aide du réactif de Crismer. Cette oxime bout à 135° - 140° , sous 10^{mm} .

» Nous l'avons ensuite décomposée par ébullition avec l'acide sulfurique à 25 pour 100. L'acétone pure bout à 94° sous 10^{mm} ; elle possède une très vive et très agréable odeur de menthe poivrée; soumise à l'analyse, elle a donné des nombres compris entre ceux exigés par les formules $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}$ et $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$; traitée en dissolution dans la ligroïne légère par l'acide bromhydrique gazeux et sec, elle fixe une quantité d'hydracide égale aux deux tiers de la quantité théoriquement exigée par une acétone non saturée de formule $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}$. Cette expérience, rapprochée de l'analyse mentionnée ci-dessus, montre que cette substance est un mélange de deux acétones, l'une saturée $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$, identique ou isomérique avec le menthone, et l'autre non saturée $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}$ sur la constitution de laquelle il est impossible de se prononcer actuellement, mais qui cependant nous paraît différente de la pulégone.

» Quoi qu'il en soit, le mélange de ces deux corps fournit abondamment par oxydation de la diméthylcétone et de l'acide β -méthyladipique $\text{C}^7\text{H}^{12}\text{O}_4$ fusible à 84° . Nous reviendrons plus tard sur ce point intéressant.

» L'alcool qui accompagne cette acétone et qui a été transformé en acétate par l'anhydride acétique peut être obtenu directement en traitant le mélange des deux corps par le réactif de Crismer. On le sépare aisément par distillation de l'oxime qui prend naissance. C'est un liquide incolore bouillant à 89° sous 10^{mm} et dont la densité à 0° est 0,8820.

» L'alcool régénéré de l'acétate possède la même composition, mais ses propriétés physiques sont considérablement modifiées. Il bout à 117° sous 10^{mm} et possède une odeur assez indistincte. Cet alcool est identique au licarhodol de même que l'alcool primitif est identique au licaréol, car l'oxydation par le mélange chromique le transforme en un acide fixe très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'éther et qui n'est autre que l'acide térébique fusible à 174° .

» Nous avons retiré les acides de la solution alcaline qui a servi à saponifier l'essence de Pelargonium brute; ces acides sont constitués par un mélange d'acides acétique, isobutyrique, isovalérianique, tiglique, et une petite quantité d'un acide bouillant à 250° , probablement $\text{C}^9\text{H}^{15}\text{CO}_2\text{H}$? Tous ces acides sont contenus dans l'essence à l'état d'éthers.

» L'acide tiglique a été caractérisé par son point de fusion $64^{\circ},5$, l'analyse du sel de baryum $(\text{C}^5\text{H}^7\text{O}_2)^2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$; nous avons en outre constaté qu'il fixe du brome en donnant de l'acide dibromovalérianique fusible à 87° , déjà connu, et dans lequel nous avons dosé le brome.

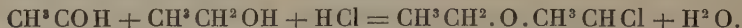
» Nous avons isolé en outre un composé liquide fortement coloré en bleu, bouillant vers 165° - 170° sous 10^{mm} , dont nous n'avons pas fait l'étude, mais qui nous paraît être l'éther oxyde $(\text{C}^{10}\text{H}^{17})^2=\text{O}$.

» Les portions liquides qui bouillent en dernier lieu laissent déposer une substance cristalline fusible à 63°, qui paraît se comporter comme le stéaroptène de l'essence de roses.

» *En résumé*, on voit, par ce qui précède, que l'essence de Pelargonium renferme au moins six substances différentes parmi lesquelles domine le rhodinol du Pelargonium dont l'étude, actuellement terminée, fera l'objet d'un prochain Mémoire. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation de l'aldéhyde formique avec les alcools de la série grasse en présence d'acide chlorhydrique*. Note de M. C. FAVRE ⁽¹⁾, présentée par M. P. Schützenberger.

« En 1838, MM. Wurtz et Frapolli firent réagir l'acide chlorhydrique gazeux sur un mélange d'aldéhyde et d'alcool, ils obtinrent ainsi de l'oxyde d'éthyle monochloré d'après l'équation



» J'ai préparé en m'appuyant sur cette réaction toute une série d'éthers monochlorés dérivant de l'aldéhyde formique et des alcools de la série grasse, d'après la réaction $\text{HCOH} + \text{ROH} + \text{HCl} = \text{CH}^2\text{Cl}.\text{OR} + \text{H}^2\text{O}$.

» La préparation de ces corps se fait de la façon suivante :

» On fait un mélange d'aldéhyde formique commerciale à 40 pour 100 avec un léger excès sur la quantité théorique de l'alcool à étudier. La solution aldéhydique se mélange facilement avec tous les alcools, même les alcools isobutylique et amylique. Dans le mélange on fait passer un courant d'acide chlorhydrique, en refroidissant par un courant d'eau rapide; en effet, l'échauffement produit par la réaction est considérable et peut donner lieu à la formation de produits secondaires.

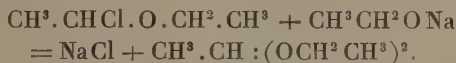
» Au bout d'un certain temps, le produit se sépare en deux couches. La couche inférieure, légèrement jaunâtre pour les alcools à basse molécule et fortement colorée en rouge pour les supérieurs, est formée d'un mélange d'eau et d'alcool en excès, le tout saturé d'acide chlorhydrique. La couche supérieure, complètement incolore, est formée de l'oxyde chloré, qu'il suffit de fractionner pour purifier.

» Les composés sont d'autant plus instables que la molécule est plus basse; ils fument tous au contact de l'air en répandant l'odeur d'aldéhyde formique et d'acide chlorhydrique. L'eau décompose ces produits en don-

(1) École de Physique et de Chimie, Laboratoire d'études et de recherches.

nant de l'aldéhyde formique, de l'alcool et de l'acide chlorhydrique. Plus la molécule est basse, plus rapide est la décomposition. Alors que le dérivé méthylque se dissout instantanément avec dégagement de chaleur, le dérivé amylique ne se dédouble que très lentement.

» Wurtz et Frapollin en faisant réagir une molécule d'alcoolate de sodium sur l'oxyde chloré ont obtenu l'acétal d'après la réaction



» Cette réaction se produit également en employant simplement l'alcool. J'en ai profité pour préparer tous les formals correspondants aux éthers chlorés; le procédé permet également d'obtenir les formals mixtes de la formule générale $\text{CH}^2 \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{OR}' \end{smallmatrix}$ dont je poursuis l'étude.

» Pour faire les formals, on met l'éther monochloré en présence d'un léger excès d'alcool et l'on chauffe au réfrigérant ascendant pendant deux ou trois heures, puis on lave à la soude concentrée pour enlever l'acide chlorhydrique en excès, celui-ci décomposant les formals à la distillation. J'ai obtenu ainsi une série de ces composés préparés d'une autre façon par MM. Trillat et Cambier (*Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 1277).

» On obtient, dans ces préparations, des rendements d'autant meilleurs que la molécule est plus élevée. Deux tours de fractionnement fournissent un produit très pur.

» Je résume ici les résultats obtenus :

» I. ALCOOL MÉTHYLIQUE. — A. *Oxyde de méthyle chloré* : $\text{CH}^2 \text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}^3$ (déjà obtenu par M. Friedel en traitant l'oxyde de méthyle par le chlore).

$$\text{Éb.} = 59,5, \quad \text{D.}_{\frac{15}{4}} = 1,1508, \quad n_{19} = 1,389.$$

» B. *Formal diméthylque* : $\text{CH}^2 (\text{OCH}^3)^2$.

$$\text{Éb.} = 45,5, \quad \text{D.}_{\frac{15}{4}} = 0,872, \quad n_{19} = 1,356.$$

» II. ALCOOL ÉTHYLIQUE. — A. *Oxyde d'éthyle et de méthyle chloré* :



L'isomère de ce corps $\text{CH}^3 \cdot \text{O} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}^3$ a été obtenu de la même façon par M. Rubenkamp au moyen de l'aldéhyde ordinaire et de l'alcool méthylque.

$$\text{Éb.} = 80, \quad \text{D.}_{\frac{15}{4}} = 1,023, \quad n_{19} = 1,401.$$

» B. *Formal diéthylque* : $\text{CH}^2 (\text{OC}^2 \text{H}^5)^2$.

$$\text{Éb.} = 74, \quad \text{D.}_{\frac{15}{4}} = 0,831, \quad n_{19} = 1,369.$$

» III. ALCOOL PROPYLIQUE NORMAL. — A. *Oxyde de propyle et de méthyle chloré* :

$$\text{Éb.} = 112,5, \quad \text{D. } \frac{15}{4} = 0,985, \quad n_{19} = 1,409.$$

» B. *Formal dipropylique* : $\text{CH}^2(\text{OC}^3\text{H}^7)^2$.

$$\text{Éb.} = 140,5, \quad \text{D. } \frac{15}{4} = 0,827, \quad n_{19} = 1,391.$$

» IV. ALCOOL ISOBUTYLIQUE. — A. *Oxyde disobutyle et méthyle chloré* :

$$\text{Éb.} = 131^0, \quad \text{D. } \frac{15}{4} = 0,947, \quad n_{19} = 1,410.$$

» B. *Formal diisobutylique* : $\text{CH}^2(\text{OC}^4\text{H}^9)^2$.

$$\text{Éb.} = 164,5, \quad \text{D. } \frac{15}{4} = 0,837, \quad n_{19} = 1,400.$$

» V. ALCOOL AMYLIQUE. — A. *Oxyde d'amyle et de méthyle chloré* :

$$\text{Éb.} = 154, \quad \text{D. } \frac{15}{4} = 1,066, \quad n_{19} = 1,425.$$

» B. *Formal diamylique* : $\text{CH}^2(\text{OC}^5\text{H}^{11})^2$.

$$\text{Éb.} = 207,5, \quad \text{D. } \frac{15}{4} = 0,841, \quad n_{19} = 1,412. \quad »$$

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur l'existence de l'eau oxygénée dans les plantes vertes.* Note de M. A. BACH, présentée par M. Schützenberger.

« Dans une Note antérieure ⁽¹⁾, j'ai exposé sur le mécanisme chimique de la réduction de l'acide carbonique dans les plantes à chlorophylle une nouvelle hypothèse, suivant laquelle 3 molécules d'acide carbonique hydraté CO^3H^2 entrent en réaction pour fournir 1 molécule d'aldéhyde formique et 2 molécules d'acide percarbonique hydraté CO^4H^2 . Ce dernier, aussitôt formé, se décompose en anhydride carbonique, eau et oxygène, en engendrant de l'eau oxygénée comme produit intermédiaire.

» Par une série d'expériences, et notamment par mon expérience avec l'acétate d'urane et la diéthylaniline ⁽²⁾, j'ai démontré que, sous l'influence de la radiation solaire, l'acide carbonique se décompose en aldéhyde for-

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 1893.

⁽²⁾ *Moniteur scientifique*, septembre 1893, p. 669 à 685.

mique et en un corps oxydant dont l'action est analogue à celle de l'eau oxygénée. Étant donnés ces résultats, il était intéressant de rechercher, par des réactifs sûrs, si effectivement les plantes vertes renferment de l'eau oxygénée au moment de l'assimilation de l'acide carbonique.

» Je rappellerai que, signalé pour la première fois par M. J. Clermont ⁽¹⁾, le fait de l'existence de l'eau oxygénée dans les plantes a été combattu par M. Belluès ⁽²⁾, affirmé de nouveau par M. Wurster ⁽³⁾ et encore une fois contesté par M. Borkony ⁽⁴⁾.

» Avant tout, j'ai cherché à me rendre compte jusqu'à quel point les réactifs usuels de l'eau oxygénée peuvent être utilisés pour la recherche de cette substance dans les plantes. Voici les résultats auxquels je suis arrivé.

» 1° *Tétraméthylparaphénylènediamine*. — C'est par ce réactif que M. Wurster croit avoir démontré la présence de l'eau oxygénée dans les plantes. Mais l'auteur reconnaît lui-même que le réactif est tellement sensible qu'il se colore déjà par le chlorure de calcium et par la glycérine, par suite de l'absorption d'oxygène par ces substances. M. Borkony affirme que l'eau agitée à l'air suffit pour provoquer la coloration du *papier tétra*. Cette sensibilité dépasse certainement le but et, comme le réactif est, en outre, commun à l'acide azoteux et à l'eau oxygénée, les résultats qu'il fournit sont toujours contestables.

» 2° *Teinture de gayac en présence de diastase*. — Ce réactif est d'une préparation et d'un maniement trop délicats et incertains pour mériter confiance. C'est ainsi que l'eau pure agitée à l'air le colore en bleu (réaction caractéristique de l'eau oxygénée) : 1° lorsque la résine employée pour la teinture n'a pas été découpée à l'intérieur d'un gros morceau ; 2° lorsque l'alcool employé avait subi l'action de la lumière ; 3° lorsqu'on opère en présence d'une trace d'ammoniaque ou d'un autre alcali, etc. En outre, l'action sur ce réactif des substances contenues dans les feuilles est totalement inconnue.

» 3° *Iodure de potassium-amidon en présence de sulfate ferreux*. — Par une série d'expériences, j'ai acquis la certitude qu'en présence de sub-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 1591.

(2) *Berichte d. deut. Chem. Ges.*, t. XII, p. 136.

(3) *Berichte*, p. 1525; 1888.

(4) *Ibid.*, p. 1848; 1888.

stances non saturées susceptibles d'absorber de l'iode, et les plantes en renferment toujours, ce réactif perd toute sa valeur. Voici un exemple :

» J'ai préparé une solution très étendue d'eau oxygénée et, au moyen d'une burette, j'ai déterminé la quantité de cette solution nécessaire pour provoquer la coloration dans 5^{cc} de réactif; trouvé : 0^{cc},7. Après addition de 5^{cc} d'un extrait de feuilles (obtenu en faisant macérer, à l'obscurité, des feuilles dans de l'eau légèrement acidulée par l'acide sulfurique) à la même quantité de réactif, il a fallu employer 73^{cc},5 de la solution d'eau oxygénée pour obtenir un commencement de coloration! De plus, le réactif, préalablement bleui par l'eau oxygénée, s'est rapidement décoloré par l'addition du même extrait de feuilles.

» 4° *Bioxyde de titane en solution sulfurique*. — Tous les expérimentateurs s'accordent à reconnaître que c'est le réactif le plus sûr de l'eau oxygénée. Ayant constaté, par ce réactif, la présence d'eau oxygénée dans des extraits de feuilles, j'ai fait un certain nombre de dosages quantitatifs, en me servant de la méthode colorimétrique. Mais, en étudiant l'action de la solution titanique sur différentes substances dont la présence pouvait être supposée dans les extraits, j'ai trouvé que le tannin donne, avec ce réactif, absolument la même coloration que l'eau oxygénée.

» D'autre part, dans tous les extraits sans exception, j'ai constaté la présence du tannin. Donc, pour la recherche de l'eau oxygénée dans les plantes, la valeur de ce réactif est nulle.

» 5° *Acétate d'urane*. — Une solution à 1 pour 100 de ce sel donne, avec une trace d'eau oxygénée, un léger trouble jaune verdâtre qui ne disparaît pas par l'addition d'acide acétique. Mais cette solution se trouble également par une trace d'albumine ou de tannin, et le trouble ne disparaît qu'incomplètement par l'addition d'acide acétique.

» 6° *Bichromate de potasse-éther*. — Déjà très peu sensible par lui-même, ce réactif le devient encore beaucoup moins en présence d'une solution de tannin ou d'un extrait de feuilles. Dans les deux cas, le tannin semble absorber l'oxygène de l'eau oxygénée, et empêche la réaction de se produire.

» En résumé, aucun des réactifs usuels de l'eau oxygénée ne peut donner de résultats sûrs et incontestables, en ce qui concerne l'existence de cette substance dans les plantes. On a tout aussi peu de raisons d'affirmer cette existence que de la nier (1). »

(1) Travail commencé au laboratoire de M. Schützenberger, au Collège de France, et terminé au laboratoire de l'auteur, à la campagne.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *De la présence de plusieurs chlorophylles distinctes dans une même espèce végétale.* Note de M. A. ETARD, présentée par M. Henri Moissan.

« Dans de précédentes Communications, je me suis occupé de quelques principes que les dissolvants neutres peuvent extraire des feuilles des phanérogames. Même après la mort des plantes, ces principes, variables avec les végétaux, sont encore, si l'on arrive à bien les connaître, des témoins valables de la biologie de l'espèce. D'ailleurs, l'étude des réactions chimiques sur la cellule vivante est illusoire, car les réactifs la modifient aussitôt et un très grand nombre de composés définis concourent à produire des effets chimiques ou optiques qu'on est en droit d'attribuer aussi bien au protoplasma qu'aux nombreux éléments du grain chlorophyllien.

» Dans les produits d'extraction des feuilles par un dissolvant neutre, le sulfure de carbone, on trouve d'abord des alcools élevés mono- ou pluriatomiques. Ces alcools cristallisés et incolores retiennent avec une extrême ténacité la chlorophylle par voie de teinture. On a ainsi des substances vertes cristallisant et recristallisant sans aucune difficulté dans l'acide acétique ou d'autres dissolvants. Ce sont, d'après mes expériences, ces corps qui ont reçu les noms d'*hypochlorine*, puis de *chlorophyllane*. Dans certaines espèces, le véritable pigment vert des plantes peut aussi cristalliser, ainsi que nous le savons déjà par les belles recherches de M. Armand Gautier, mais seulement après de longues et minutieuses purifications.

» A la suite de mes premières études sur la séparation et l'analyse des principes des feuilles de divers végétaux, je me suis proposé de négliger provisoirement les extraits incolores, et de concentrer mes efforts sur une espèce unique et abondante, en vue d'en extraire assez de matière colorante pour entreprendre les purifications nécessaires. On peut ainsi essayer de trancher la question de savoir s'il y a, dans les espèces vertes, une chlorophylle unique ou plusieurs chlorophylles. Déjà on a dit, sans l'avoir prouvé par des analyses, que les fougères, les conifères et les algues avaient une chlorophylle spéciale.

» Dans le présent travail, je me suis uniquement occupé de la luzerne (*Medicago sativa*).

» On a fauché un peu avant la floraison 500^m d'une culture pure. Il a été obtenu 480^{kg} qui, après dessiccation à l'ombre et séparation aussi complète que possible des tiges, ont laissé 50^{kg} de feuilles sèches. Cette récolte épuisée par le sulfure de carbone donne 800^{gr} d'extrait, soit 1,6 pour 100. En en séparant le médicagol déjà décrit, il ne reste que 280^{gr} d'un extrait encore complexe, mais déjà riche en pigments verts. Cela représente 0,56 pour 100 de la plante sèche et on ne peut tenter à moins des séparations utiles.

» Lorsque le sulfure de carbone n'enlève plus rien à la luzerne restant encore verte on épuise celle-ci par l'alcool à 85°. Il se dissout des extraits, des glucoses, etc. La teinture alcoolique est d'un vert très intense, la plante se décolore complètement et après distillation de l'alcool on peut séparer 1^{kg},350 d'une sorte de graisse contenant la totalité de la chlorophylle que le végétal retenait encore.

» La matière verte provenant des solutions alcooliques est parfaitement soluble dans le sulfure de carbone; si celui-ci n'a pu l'enlever aux corps chlorophylliens dès le début, cela montre qu'elle y est retenue sous forme de combinaison et, comme je l'ai constaté par l'analyse, à ce qu'elle est de nature chimique différente.

» Des nombres qui précèdent on peut conclure qu'après purification complète il n'y aurait pas plus de 20^{kg} de matière colorante par hectare de luzerne. Ainsi 2^{gr} de matière active par mètre carré et sur une hauteur d'environ 0^m,30, qui est celle de la plante, suffisent pour assurer les réactions de la synthèse végétale.

» La couche superficielle qui impressionne efficacement l'œil ne dépassant pas 0^m,05, on peut dire que 0^{gr},333 de chlorophylle par mètre carré assurent une coloration intense, et cependant les grains chlorophylliens placés dans la profondeur du parenchyme n'influent pas.

» En poids, la luzerne vivante est colorée par environ 30^{mgr} de pigment vert au kilogramme.

» De l'ensemble des matières chlorophylliennes, extraites aussi bien par le sulfure de carbone que par l'alcool, j'ai pu séparer jusqu'à présent *quatre* chlorophylles distinctes, parfaitement définies; et qui ont été analysées. Elles seront décrites séparément.

» L'une de ces chlorophylles provient de l'extrait sulfocarbonique de luzerne: elle se prépare en appliquant la méthode d'analyse que j'ai décrite. On malaxe l'extrait solide avec de l'alcool froid, qui laisse le médicagol; le nouvel extrait alcoolique solide est repris par l'éther, et ce dernier, chassé à son tour, est remplacé par du pentane qui, à la faveur d'une trace d'éther, dissout d'abord toute la chlorophylle, mais un excès de pentane rend les impuretés négligeables et précipite bientôt une portion de la matière colorante, restant après séparation définitivement insoluble dans ce carbure pur.

» Cette première chlorophylle de la luzerne est amorphe, de consistance molle, à reflets bleuâtres et puissamment colorante. Soluble dans le sulfure de carbone et insoluble dans l'eau, elle est exempte d'extraits, de tannins, de gommés, de glucoses, d'acides végétaux. Insoluble dans le pentane, elle ne contient ni graisses, ni huiles, ni acides gras élevés. Ce sont là des caractères de pureté, corroborés par la présence de 0,88 pour 100 de cendres seulement; la chlorophylle de Hoppe-Seyler en contenait 1,45 pour 100. La solution dans l'acide acétique glacial est d'un vert intense avec dichroïsme rouge; étendue au $\frac{1}{100000}$, la coloration se voit encore bien sur 50°. La chlorophylle, insoluble dans le pentane, est plus dense que l'eau; insoluble dans la potasse *concentrée*, elle se dissout dans les alcalis *très étendus*, d'où les acides et même le sel marin la précipitent : c'est un corps à fonction acide très faible. En solution ammoniopotassique, il y a, par le nitrate d'argent, formation de miroir sur les tubes maintenus au bain-marie. Toutes les chlorophylles que j'ai vues présentent cette réaction remarquable, en accord avec la mobilité de leurs fonctions dans les plantes.

» Pour le distinguer d'autres que j'aurais à décrire, je désignerai le pigment vert dont il est ici question sous le nom de *médicagophylle- α* .

» Le poids moléculaire de cette matière, pris en solution acétique par la méthode de Raoult, a donné 425. La formule $C^{28}H^{45}AzO^4$ représente un poids moléculaire de 459, ce qui est dans les limites de l'expérimentation pour les corps élevés ⁽¹⁾.

» La faible quantité de cendres que j'ai obtenue montre qu'il n'y a pas lieu d'en tenir compte pour établir le poids moléculaire des chlorophylles, que je viens d'ailleurs de fixer pour la première fois, par la méthode plus certaine de la cryoscopie.

» La *médicagophylle- α* ne cristallise pas, ce qui ne peut surprendre pour une matière liée aux transformations de la vie. Cela ne l'empêche d'être une espèce définie par ses réactions au même titre que les tannins, la gélatine, l'huile de ricin, le gluten et diverses autres substances. »

(1) Analyse : C = 72,7; 72,8, H = 9,6; 9,6, Az = 3,0; 3,3.

La formule précitée exige 73,2; 9,8; 3,0.

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Recherches sur les causes de la toxicité du sérum du sang.* Note de MM. MAIRET et BOSC, présentée par M. Bouchard.

« Nous avons fait une série d'expériences relativement à l'injection intra-veineuse du sérum sanguin d'un animal (homme, chien) à un animal d'espèce différente (lapin). Ces expériences nous ont montré que, dans ces conditions :

» 1° Le sérum sanguin entraîne la mort à des doses relativement faibles et légèrement variables suivant l'espèce animale. Ainsi tandis qu'il faut, en moyenne, 15^{cc} de sérum humain pour tuer un kilogramme de lapin, il faut 21^{cc},5 de sérum de chien pour obtenir les mêmes résultats.

» 2° Le sérum tue toujours par coagulation; on retrouve, à l'autopsie, des thromboses qui peuvent occuper tout ou partie du système veineux. Le sérum du sang de chien a des propriétés coagulatrices plus actives que le sérum du sang de l'homme.

» 3° Toutefois, si le sérum tue par coagulation, il possède, à côté de ses propriétés coagulatrices, des propriétés toxiques très nettes. Il est possible de séparer ces deux espèces de propriétés, en détruisant l'une d'elles : lorsqu'on ajoute au sérum une certaine quantité de chlorure de sodium et de sulfate de soude, on supprime la propriété coagulatrice, les propriétés toxiques persistant seules. Il en est de même lorsqu'on traite le sérum, pendant trois quarts d'heure, par la chaleur à 52°-53°.

» 4° Lorsqu'on étudie comparativement les effets physiologiques produits par le sérum privé ou non de ses propriétés coagulatrices, on trouve que ces effets ont, dans l'un et l'autre cas, la plus grande analogie, si bien qu'on est amené à conclure que la propriété coagulatrice du sérum est une propriété qui se développe rapidement, à un moment donné de l'intoxication et presque à la limite de l'action toxique, surajoutant ainsi ses effets nocifs aux effets toxiques.

» Les expériences qui nous ont amenés aux conclusions qui précèdent viennent d'être communiquées à la *Société de Biologie* (séances des 16, 22 juin, 7 et 22 juillet 1894). Nous ne les rappellerons pas ici, voulant nous borner à relater les *recherches qui nous ont permis de séparer les matières coagulatrices des matières toxiques, et de déterminer leur nature.*

» En traitant le sérum par la chaleur nous avons acquis la conviction que les propriétés coagulatrices et les propriétés toxiques, tout en étant distinctes, devaient être cependant attribuées à des substances de nature très voisine. En effet, le degré de chaleur nécessaire pour abolir les propriétés coagulatrices atténue déjà très fortement les propriétés toxiques; et, comme la plupart des auteurs pensent que les propriétés coagulatrices doivent être attribuées à des matières albuminoïdes, nous avons dirigé nos recherches de ce côté et employé l'alcool qui, on le sait, précipite ces matières.

» Nous n'indiquerons pas toutes les expériences que nous avons faites à ce sujet; nous dirons seulement que certaines d'entre elles nous ont amenés à admettre :

- » 1° *Que l'extrait alcoolique n'a aucune propriété toxique et coagulatrice;*
- » 2° *Que ces propriétés sont contenues dans le précipité.*

» Mais nous insisterons davantage sur les expériences qui nous ont permis de séparer les matières toxiques et les matières coagulatrices du sérum.

» Pour arriver à ce résultat, nous nous sommes d'abord adressés à l'alcool absolu et à des alcools forts. Ces alcools ne nous ont donné aucun résultat, la mort étant toujours produite par coagulation. Il en a été de même lorsque nous avons traité le sérum par de l'alcool à un degré de plus en plus faible.

» Nous avons alors traité un même sérum, d'abord par de l'alcool faible (mélange à 30°); puis le filtratum a été de nouveau repris par de l'alcool à un degré plus élevé (mélange à 40°) et nous avons ainsi traité successivement le filtratum par de l'alcool, de façon à obtenir un mélange d'un degré alcoolique de plus en plus élevé. Nous sommes arrivés au chiffre de 80° auquel toutes les matières albuminoïdes sont précipitées.

» Nous avons recueilli le plus rapidement possible chacun de ces précipités; après les avoir essorés et desséchés, nous les avons dissous dans l'eau distillée et injectés à des lapins.

» Le premier précipité, obtenu par un mélange à 30°, tue l'animal, par coagulation, en répétant le Tableau symptomatique produit par le sérum pur (voir *Comptes rendus de la Société de Biologie*, séances des 16 et 22 juin 1894). A l'autopsie, nous avons constaté une coagulation en masse dans tout le système veineux.

» Les autres précipités, obtenus par alcoolisation des filtrata, peuvent tuer l'animal, mais à l'autopsie on ne trouve aucune trace de coagulation

sanguine; les symptômes observés pendant la vie sont ceux que l'on constate à la suite de l'injection de sérum privé de ses propriétés coagulatrices, soit par l'action du chlorure de sodium et du sulfate de soude, soit par l'action de la chaleur (voir *Comptes rendus de la Société de Biologie*, séances du 22 juin et du 7 juillet 1894).

» L'alcool faible permet donc de précipiter d'emblée et complètement les matières coagulatrices du sérum et il est facile, en augmentant suffisamment le degré alcoolique, de précipiter, à leur tour, toutes les matières toxiques.

» Ces deux espèces de matières étant ainsi séparées, nous nous sommes demandé quelle était leur nature.

» A en juger par leurs réactions, elles sont toutes de nature albuminoïde. En effet, comme les matières albuminoïdes, elles sont précipitées par le réactif d'Esbach, le ferrocyanure de potassium, la chaleur en milieu légèrement acide, et elles donnent la réaction du biuret.

» Là se bornent nos connaissances à ce sujet; nous n'avons pu, jusqu'à présent, différencier ces substances d'une manière plus complète.

» *En résumé*, nos expériences nous démontrent :

» 1° Que le sérum sanguin a deux espèces de propriétés : des propriétés toxiques et des propriétés coagulatrices;

» 2° Que les propriétés coagulatrices sont abolies par l'action de la chaleur ou par l'adjonction au sérum de chlorure de sodium et de sulfate de soude;

» 3° Que les effets symptomatiques produits par les injections intra-veineuses de sérum pur sont dus, en très grande partie, aux propriétés toxiques de ce sérum, les propriétés coagulatrices ne se faisant sentir qu'à un moment donné de l'injection, presque à la limite de l'action toxique;

» 4° Que l'extrait alcoolique n'a aucune propriété toxique ou coagulatrice, ces propriétés étant renfermées dans le précipité;

» 5° Qu'il est possible de séparer par l'alcool les matières toxiques et les matières coagulatrices;

» 6° Que ces deux matières, à en juger par leurs réactions, rentrent l'une et l'autre dans le groupe des matières albuminoïdes. »

ANATOMIE ANIMALE. — *Sur la structure de la membrane de Corti*. Note de MM. P. COÏNE et CANNIEU, présentée par M. Bouchard.

« Quand on examine la membrane de Corti des mammifères (Homme, Chat, Chien, Souris, etc.), on s'aperçoit qu'elle est constituée par une

substance spéciale claire, transparente, offrant un aspect élastique. Cette substance est striée transversalement, c'est-à-dire dans une direction qui s'étend de son point d'insertion interne vers son point d'insertion externe.

» Nous étudierons la structure de la membrane de Corti, d'abord en l'examinant par sa face supérieure, puis en faisant porter nos observations sur des coupes faites dans différentes directions.

» Vue par sa face supérieure, cette membrane paraît constituée par des stries très rapprochées les unes des autres, unies entre elles au moyen d'une substance plus claire et peu abondante. On observe cette disposition et cette apparence plus particulièrement au niveau de la protubérance de Huschke, c'est-à-dire dans sa portion interne. L'aspect et la disposition des stries sont un peu différents dans la partie externe de cette membrane. En effet, nous voyons à ce niveau les stries et les fibrilles s'éloigner de plus en plus les unes des autres au fur et à mesure qu'on poursuit leur prolongation vers la portion externe, de telle sorte que par leur disposition elles rappellent l'apparence d'un éventail étalé.

» Au niveau de l'insertion externe de la membrane, on voit une sorte de réseau à mailles polygonales.

» Nous n'avons jamais observé le revêtement épithélial dont parle Lœwenberg et dont l'un de nous avait déjà nié l'existence.

» Sur une coupe passant par l'axe du limaçon, la membrane de Corti présente dans sa partie interne un aspect différent de celui que l'on observe dans sa portion externe. La région qui est en connexion avec la protubérance de Huschke paraît constituée par des fibrilles unies par une sorte de ciment plus clair. A ce niveau, ces fibrilles sont parallèles, très denses, très rapprochées les unes des autres. Lorsqu'on les suit dans leur trajet vers la partie épaisse de la membrane, elles constituent trois faisceaux superposés qui donnent naissance à trois couches principales qui sont : une couche limitante supérieure et une couche limitante inférieure, peu épaisses, denses, constituées par des fibrilles très rapprochées les unes des autres; entre les deux existe une couche intermédiaire formée par des stries éloignées les unes des autres, mais agglomérées par la substance intermédiaire dont nous avons parlé précédemment.

» La couche limitante supérieure présente une apparence qui tranche

(¹) Ce réseau a été très exactement décrit par l'un de nous dans l'article *Oreille* du *Dictionnaire encyclopédique des Sciences médicales*.

sur l'aspect de l'ensemble de la membrane. Dans sa partie interne, elle revêt la forme d'un liséré mince, réfringent, strié dans le sens de sa longueur. A mesure que l'on se rapproche de son extrémité externe, elle devient moins dense et un certain nombre des fibrilles qui la constituent s'en détachent successivement, traversent la zone médiane en décrivant une courbe à convexité externe et vont se confondre avec les stries qui forment la couche inférieure.

» La couche limitante formée, ainsi que nous l'avons dit précédemment, par le faisceau inférieur des fibrilles, se présente avec l'apparence d'une membrane dense, réfringente et habituellement parcourue par de fines stries. Elle est plus ondulée que la précédente, chez la majorité des Mammifères où nous l'avons étudiée; on y observe des sortes de dentelures de longueur et de largeur variables. Cependant, chez le Chat, on observe la disposition inverse et la zone limitante supérieure est plus ondulée que l'inférieure. Moins épaisse que la couche supérieure, elle est plus difficile à étudier et constitue le rendez-vous où aboutissent, après avoir décrit un arc de cercle à convexité externe, les fibrilles provenant des faisceaux supérieur et moyen.

» La zone moyenne est également formée, dès sa partie interne, par des faisceaux de fibrilles masqués par des lignes de striation divergente vers l'extrémité externe. Les faisceaux les plus proches de la face inférieure se recourbent en bas pour se terminer presque immédiatement dans le bord inférieur; ceux qui sont situés immédiatement au-dessus d'eux prennent la même direction pour aller rejoindre la zone inférieure un peu plus en dehors. Il en est ainsi pour tous les faisceaux de fibrilles qui proviennent de la zone moyenne. Quand ces fibrilles sont épuisées, celles qui ont constitué la couche limitante supérieure traversent à leur tour la zone moyenne, la prolongent en dehors et se terminent comme les précédentes. Il résulte de ces faits que la zone moyenne est constituée par des fibrilles qui la parcourent de dedans en dehors en décrivant des courbes à convexité externe. Entre ces fibrilles existe une substance intermédiaire que nous allons étudier plus complètement sur des coupes dirigées dans des directions différentes.

» Sur des coupes verticales et parallèles à l'axe du limaçon passant par la protubérance de Huschke, on peut observer au niveau de cette protubérance des sections perpendiculaires à la direction des stries, tandis qu'à droite et à gauche de cette région, les sections des fibrilles sont de plus en plus obliques.

» Au niveau de l'insertion interne de la membrane sur la protubérance de Huschke, la coupe des fibrilles se présente avec l'apparence de points très rapprochés les uns des autres; puis, au fur et à mesure que les sections portent sur des parties plus éloignées de la protubérance de Huschke, ces points laissent entre eux des espaces minces d'abord, mais qui augmentent progressivement d'étendue. Il se forme ainsi un réseau constitué par des cloisons très minces dont les points de jonction sont signalés par des épaississements plus foncés. A de forts grossissements, on s'assure qu'à chacun de ces épaississements nodaux du réticulum correspond une des fibrilles que nous avons précédemment décrites. Cette apparence réticulée constatée sur des coupes de la membrane de Corti est due à la réunion des lignes limitantes de ces cloisons qui sont constituées par ce que nous avons appelé plus haut *la substance intermédiaire elle-même*.

» Comme les fibrilles apparaissent par transparence étagées sur plusieurs plans, elles donnent dans ces conditions à la membrane un aspect plus ou moins finement strié.

» Cette description nouvelle que nous donnons de la structure de la membrane de Corti rend compte des faits observés par M. Coÿne au niveau de la partie externe de cette membrane; elle confirme les recherches antérieures de cet anatomiste, qui portent à considérer la membrane de Corti comme une formation cuticulaire, constituée par la coalescence de cils vibratiles agglutinés, et présentant ainsi une grande analogie avec la cupule terminale des crêtes acoustiques. »

ÉCONOMIE RURALE. — *Sur les métamorphoses de la Cecidomyia destructor Say, et sur le puparium ou l'enveloppe de sa larve avant la transformation en chrysalide*. Note de M. A. LABOULBÈNE, présentée par M. Em. Blanchard.

« La *Cecidomyia destructor* est un insecte diptère nuisible au blé dans les deux mondes. Aux États-Unis d'Amérique, où elle est très redoutée, elle est connue sous le nom de *Mouche de Hesse* (Hessian-Fly), parce qu'on l'a supposée venue avec la paille apportée par les troupes de Hesse, à la solde de l'Angleterre pendant la guerre de l'Indépendance, ce qui n'est pas démontré. En France, la Cécidomyie destructive a été signalée seulement en Languedoc, dans diverses contrées de l'Isère, de l'Aveyron, de Seine-et-Marne, de l'Aube. Ses ravages sont constatés actuellement d'une ma-

nière indéniable et fâcheuse dans la région du Nord-Ouest, principalement dans le bocage vendéen.

» L'Insecte nuisible a deux générations par année. Vers la fin de mai et en juin, les Cécidomyies destructives se montrent à l'état parfait, adultes, pourvues d'ailes. Les femelles déposent leurs œufs sur les nervures médianes et supérieures des feuilles du blé; les larves éclosent rapidement et se rendent entre la gaine foliaire et le chaume, pour se fixer au-dessus des derniers nœuds à la base de la tige. Chaque larve, avant de se métamorphoser en nymphe, revêt une forme tout à fait spéciale : elle devient brune, luisante, allongée en ellipsoïde irrégulier ou plutôt en petite massue, plus amincie à une extrémité dirigée vers le haut de la tige, tandis que l'autre extrémité opposée est élargie, placée en bas près d'un nœud du chaume. La nymphose a lieu sous cette enveloppe. Les insectes adultes en sortent et paraissent dès la fin d'août jusqu'en octobre. Les femelles pondent leurs œufs qui éclosent avant l'hiver, et les larves s'enkystent dans leur coque brune, et résistent pendant la mauvaise saison pour éclore au printemps suivant. Quelques larves retardataires restent encore sans enveloppe au printemps.

» Plusieurs auteurs, entre autres Fitch, surtout Packard, ont comparé la larve devenue brune et luisante à la graine du lin (*Flaxseed state*) et ils l'ont désignée sous le nom de *puparium*, la regardant comme la peau durcie, rigide, pupiforme, semblable à celle qui revêt la chrysalide des Muscides. Mais, récemment, M. A. Giard a considéré cette forme spéciale comme résultant d'une sécrétion surajoutée, d'une sorte de cocon, entourant et la larve, et plus tard la nymphe incluse.

» Les larves de *Cecidomyia destructor*, sous la forme appelée *puparium*, ont 4^{mm} de longueur; j'en ai observé une seule atteignant 5^{mm}. La surface extérieure est lisse, les anciens Latins auraient dit : *pumicata*, c'est-à-dire semblant être polie avec la pierre ponce. Parfois, l'extrémité postérieure, toujours renflée, n'est point dirigée suivant la ligne médiane; elle est légèrement déviée sur le côté. En ouvrant un *puparium*, on trouve sous l'enveloppe la larve libre, d'un blanc mat, offrant un état intermédiaire entre la larve proprement dite sortie de l'œuf et la nymphe précédant l'insecte adulte. La tête est rudimentaire, les antennes à peine visibles; la spatule sternale est disposée en lame étroite, fauve, appliquée contre le corps, terminée par une pointe triangulaire en avant; cette pointe seule est saillante. Les stigmates, au nombre de neuf de chaque côté, sont bien appréciables. Les lobes graisseux du corps donnent la coloration blanche, opaque. Plusieurs fois, j'ai trouvé sous le *puparium* une larve ayant dévoré l'habitant normal, cette larve parasite ayant les caractères propres aux hyménoptères et appartenant probablement au genre *Platygaster*.

» Une occasion favorable m'a permis de constater comment se constituait le *puparium*. Ayant placé, au mois de mai, des tiges de blé attaquées dans des flacons de verre mince, une larve de *Cecidomyia destructor* est venue s'appliquer contre la paroi transparente. En l'examinant fréquemment, je l'ai vue ramper, ayant le corps humide; elle s'est fixée, puis elle est devenue de plus en plus brune. Enfin, après plusieurs jours, le *puparium* apparaissait très nettement formé. Ce dernier m'avait semblé résulter d'une sécrétion extérieure, d'une membrane adventice superposée au tégument et l'entourant dans son entier, aussi l'opinion émise par M. A. Giard me paraissait-elle répondre à la réalité.

» Désireux d'arriver à la certitude, j'ai voulu connaître la composition exacte du *puparium* et savoir s'il offrait les caractères chimiques de la soie ou des enveloppes extérieures produites par plusieurs larves d'insectes. Avec les conseils de M. Armand Gautier et l'aide de M. Guinochet, j'ai employé les divers réactifs attaquant la soie et, loin de se dissoudre, le *puparium* a résisté absolument, complètement, et de la même manière que le tégument mince de la larve incluse; il a présenté les propriétés caractéristiques de la chitine. Ainsi, après un contact de plusieurs heures à froid avec une solution sirupeuse de chlorure de zinc, il n'y a pas eu trace de dissolution; il ne s'en est pas produit davantage à la suite d'une ébullition de cinq minutes liquéfiant la soie. — Une solution de potasse caustique, même après ébullition, rend seulement les *puparia* et la mince peau des larves plus transparents sans les attaquer; — l'azotate mercurieux ne les colore pas en rouge, comme cela se voit pour la soie; l'acide azotique pur et froid ne donne aucun phénomène de coloration, tandis que la soie prend la teinte jaune; — une solution d'oxyde de cuivre ammoniacal ne produit même pas de gonflement, tandis que celui-ci précède la dissolution de la soie. En résumé, la substance des *puparia* est identique avec celle qui constitue les enveloppes tégumentaires des larves et elle offre les réactions de la chitine, caractérisées surtout par la résistance complète à l'action de solutions concentrées et bouillantes de chlorure de zinc et de potasse caustique.

» L'examen microscopique des *puparia*, ayant éprouvé l'action de la potasse caustique et rendus moins opaques, permet de reconnaître les reliefs ou saillies granuleuses du tégument, telles que les offrent les larves avant l'enkystement. On peut ainsi les comparer avec la peau finement grenue de la larve incluse. Je n'ai pu que très difficilement, sur le *puparium*, apercevoir les stigmates, mais je suis parvenu à leur constatation.

» En résumé, c'est par une mue avec épaissement considérable de la peau préexistante que la larve de la *Cecidomyia destructor* s'enkyste, en prenant la forme appelée *puparium*. Cette particularité remarquable permet à l'insecte de résister aux intempéries; elle est très intéressante au point de vue scientifique, mais elle rend la destruction de cet ennemi du chaume

des blés exceptionnellement difficile. Parmi les meilleurs moyens à opposer, l'alternance des cultures est un des plus efficaces. »

BOTANIQUE. — *Sur l'origine des sphères directrices*. Note
de M. LÉON GUIGNARD, présentée par M. Duchartre.

» Depuis que j'ai signalé l'existence des sphères attractives ou directrices chez les plantes ⁽¹⁾, quelques botanistes les ont aperçues dans des tissus d'origine diverse, mais d'autres ont confondu avec elles des éléments d'une nature toute différente. Cette méprise s'explique surtout par la difficulté qu'on éprouve souvent à les mettre en évidence, même pendant la division nucléaire, et à plus forte raison quand le noyau est à l'état de repos. Dans ce dernier cas, en effet, les stries radiaires qui les entourent, déjà beaucoup moins accusées pendant la division chez les plantes que chez les animaux, paraissent faire complètement défaut dans les cellules végétales.

» Parmi les zoologistes, les uns considèrent les sphères, ou plutôt leurs centrosomes, comme des organes permanents de la cellule, demeurant en dehors du noyau pendant l'état de repos; d'autres pensent, au contraire, que ces corps n'apparaissent qu'au moment de la division et qu'ils font partie intégrante du noyau lui-même, opinion adoptée notamment par M. O. Hertwig et par M. Aug. Brauer. Mais, tandis que le premier savant tend à admettre un lien génétique entre les nucléoles et les centrosomes, le second est porté à croire que ces derniers ne dérivent pas des nucléoles et conservent leur autonomie dans le noyau à l'état de repos.

» Il y a quelque temps, M. G. Karsten ⁽²⁾ a cru pouvoir conclure de ses recherches sur les sporanges du *Psilotum triquetrum* que les centrosomes proviennent des nucléoles. Selon cet observateur, quand les noyaux des cellules du tissu sporogène entrent en division et perdent leur membrane d'enveloppe, ces nucléoles sortent dans le cytoplasme ambiant, pendant que les éléments chromatiques s'orientent à l'équateur du fuseau nucléaire. Les nucléoles seraient alors au nombre de deux et viendraient se placer aux pôles du fuseau pour y former les sphères.

(1) L. GUIGNARD, *Sur l'existence des « sphères attractives » dans les cellules végétales* (*Comptes rendus*, 9 mars 1891).

(2) G. KARSTEN, *Ueber Beziehungen der Nucleolen zu der Centrosomen bei Psilotum triquetrum* (*Berichte der deutsch. Bot. Gesellsch.*; séance du 29 décembre 1893).

» Quand parut ce travail, je continuais depuis un certain temps mes recherches antérieures sur les sphères directrices dans des exemples variés, afin d'envisager la question d'une façon aussi générale que possible. J'avais constaté de nouveau, dans plusieurs cas, que ces corps ne dérivent pas du noyau et se trouvent, conformément à ma conclusion première, dans le cytoplasme, où l'on parvient à les mettre en évidence pendant l'état de repos de la cellule. L'opinion de M. G. Karsten étant en opposition avec mes résultats, il était nécessaire de reprendre l'étude du *Psilotum*. Je venais de l'achever quand, tout récemment, une Note de M. J.-E. Humphrey (1) était publiée sur le même sujet.

» Dans cette Note, l'auteur combat l'opinion de M. G. Karsten et admet, aussi bien pour d'autres plantes que pour le *Psilotum*, que les sphères ne dérivent pas des nucléoles. Sur ce point essentiel, comme sur d'autres, mes recherches antérieures se trouvent entièrement confirmées.

» Il n'y aurait donc pas lieu de revenir sur la question, si le *Psilotum* ne présentait certains faits particuliers, mal décrits jusqu'ici ou mal interprétés.

» Dans le sporange très jeune, lorsque le tissu sporogène se développe pour produire les cellules mères des spores, les noyaux renferment, entre les replis de leur charpente chromatique, plusieurs nucléoles inégaux. Dans la très mince couche de cytoplasme qui recouvre les noyaux, on peut distinguer deux petites sphères accolées l'une à l'autre. Ces corps, que M. Humphrey ne paraît pas avoir aperçus dans le *Psilotum* avant la division, mais qu'il figure dans d'autres exemples, n'ont donc rien de commun avec les nucléoles encore renfermés dans le noyau intact. Après la résorption de la membrane nucléaire, les nucléoles passent ordinairement dans le cytoplasme et peuvent y persister en partie, contrairement à ce qui arrive dans la plupart des cas, jusqu'aux dernières phases de la division. On en trouve souvent un ou deux au voisinage de chacun des pôles du fuseau nucléaire, quand ce dernier a pris naissance. Tandis que le précédent observateur admet que, d'une façon très générale, les nucléoles se résorbent dès les premières phases de la division, M. Karsten affirme, au contraire, que, chez le *Psilotum*, on en voit toujours deux, et seulement deux, qui persistent et se dirigent, chacun en sens inverse, pour venir former les centrosomes aux pôles du fuseau.

» En réalité, si les nucléoles se résorbent parfois chez le *Psilotum*, presque

(1) J.-E. HUMPHREY, *Nucleolen und Centrosomen* (Berichte der deutsch. Bot. Gesellschaft., fasc. 5, 1894).

aussitôt après la disparition de la membrane nucléaire, plus souvent on les retrouve en nombre variable, soit d'un seul côté, soit ordinairement des deux côtés de la plaque nucléaire, au voisinage des pôles du fuseau. Mais ces pôles sont occupés par les sphères qui n'ont pas été aperçues par M. Karsten; les prétendus centrosomes de cet auteur, n'étant pas autre chose que des nucléoles non résorbés, ont un aspect homogène et se colorent uniformément par les réactifs appropriés, tandis que les sphères présentent, autour d'un tout petit corpuscule central, une zone beaucoup moins colorable par les mêmes réactifs que la substance nucléolaire. Outre qu'elles sont toujours difficiles à mettre en évidence par la plupart des substances colorantes, l'accumulation des nombreuses granulations cytoplasmiques autour des pôles concourt encore à les masquer. Au dernier stade de la division, tandis que les nucléoles réapparaissent dans les nouveaux noyaux, les deux sphères qui se sont formées à chacun des pôles, par bipartition de la sphère unique primitive, restent en dehors du noyau dans le cytoplasme.

» La multiplicité des nucléoles, qu'on rencontre ainsi dans les cellules du tissu sporogène en voie de formation, n'existe plus dans la plupart des cellules mères définitives parvenues à l'état adulte. Celles-ci n'ont généralement qu'un seul nucléole, et, quand elles subissent la double bipartition nucléaire destinée à donner les quatre spores, ce nucléole se résorbe ordinairement dès les premières phases de la division. Ici, par conséquent, on ne retrouverait même pas les deux prétendus centrosomes de l'un des auteurs précités.

» En résumé, le *Psilotum* rentre dans la règle générale que j'ai fait connaître chez les plantes. Les divergences d'opinion, quant à l'origine des sphères directrices, proviennent surtout de la façon spéciale dont les nucléoles se comportent pendant la division des cellules du tissu sporogène; ces nucléoles ne sont pas l'origine des centrosomes. »

BOTANIQUE. — *Les tubercules radicaux de l'Arachide* (*Arachis hypogea* L.).

Note de M. HENRI LECOMTE, présentée par M. Duchartre.

« L'Arachide (*Arachis hypogea* L.) est une plante de la famille des Papilionacées, qui croît facilement dans tous les terrains des pays tropicaux. Bien que l'Arachide ne soit pas cultivée spécialement au Congo, on la trouve en beaucoup de points, car la facilité de sa culture convient mer-

veilleusement aux mœurs indolentes des indigènes; le fruit grillé constitue d'ailleurs pour eux un objet d'alimentation fort recherché.

» Eriksson ⁽¹⁾ déclare que l'*Arachis hypogea* est la seule espèce de la famille des Papilionacées ne possédant pas de tubercules radicaux. Mais Poiteau ⁽²⁾ les avait déjà figurés, en 1852, dans une Note rappelant des souvenirs de voyage datant de plus de cinquante années.

» A l'encontre de l'affirmation d'Eriksson, nous pouvons déclarer que l'Arachide porte sur ses racines des tubercules radicaux; dans un sol un peu argileux du territoire de Mayomba (Congo français), nous avons vu des racines qui en étaient littéralement couvertes. Ces tubercules appartiennent à la forme sphérique; la plupart sont simples; mais quelques-uns, se trouvant pressés les uns contre les autres, paraissent simples à la base et divisés au sommet; beaucoup atteignent 1 millimètre et demi à 2 millimètres de diamètre.

» Sur une section perpendiculaire à l'axe, chacun de ces tubercules se montre formé de deux couches bien distinctes : l'une extérieure, formée de huit à dix assises de cellules pauvres en contenu et étendues tangentielle-ment; l'autre interne, constituée par un parenchyme à cellules ovoïdes et à membranes très minces. C'est dans la couche extérieure que se trouve localisé le système vasculaire, formé de petits cylindres courant dans le parenchyme parallèlement à l'axe de l'organe. Chacun de ces cylindres se montre formé d'un endoderme très net, recouvrant un péricycle constitué par des cellules cloisonnées tangentielle-ment et formant plusieurs assises. En dedans de ce péricycle, on voit un faisceau de bois, dont l'extrémité interne est comme englobée par un croissant de liber.

» Cette structure est identique à celle que nous avons rencontrée autrefois chez les tubercules portés par les tiges rampantes de *Trifolium repens* ⁽³⁾; elle diffère assez notablement de celle qui a été décrite par MM. Van Tieghem et Douliot ⁽⁴⁾. Le parenchyme central possède de nombreuses cellules à contenu spécial, signalées dans tous les autres tubercules radicaux; on y rencontre les formations protoplasmiques appelées *bacté-roides* et des filaments mycéliens passant d'une cellule à l'autre.

» Il ne nous a pas été possible, on le comprendra facilement, de nous

⁽¹⁾ ERIKSSON, *Studier öfver Leguminosernas rotknölar* (Lund, 1874).

⁽²⁾ POITEAU, *Note sur l'Arachis hypogea* (*Ann. des Sciences naturelles*, 3^e série, t. XIX; 1853).

⁽³⁾ LECONTE, *Bull. de la Soc. bot.*, t. XXXV, p. 109; 1888.

⁽⁴⁾ VAN TIEGHEM et DOULIOT, *Origine, structure et nature morphologique des tubercules radicaux des Légumineuses* (*Bull. Soc. bot.*, t. XXXV, p. 109; 1888).

assurer expérimentalement, sur place, de la fixation de l'azote atmosphérique par ces tubercules; mais, s'il manque une preuve directe, on peut cependant rechercher, dans des faits d'observation, une confirmation indirecte. Dans une étude de la graine d'Arachide, due à M. Godfrin ⁽¹⁾, nous trouvons les lignes suivantes :

» La réserve figurée des tubercules (d'Arachide) se compose de grains d'amidon et de grains d'aleurone, séparés de la couche pariétale de protoplasme et libres dans la cavité cellulaire. . . .

» Les grains d'aleurone se montrent en beaucoup plus grand nombre que les grains d'amidon; on peut donner une idée assez exacte de leur proportion en disant que, sur une coupe optique, on compte environ douze à quinze grains d'amidon, les grains d'aleurone se trouvant en nombre incommensurable.

» Ainsi donc la graine d'Arachide contient une riche réserve d'azote, sous forme de grains d'aleurone; il y a là bien certainement une relation étroite entre la quantité d'azote en réserve et le nombre si considérable des tubercules portés par les racines. Les physiologistes se chargeront sans doute de démontrer expérimentalement la fixation de l'azote atmosphérique par l'Arachide. Pour notre part, nous avons pensé que l'Arachide ne pouvait se comporter autrement que les Légumineuses pourvues de tubercules identiques, et que la culture de cette plante se trouverait naturellement à sa place dans les plantations qui appauvrissent le sol en azote, quand la nature même de ces plantations rend les assolements impossibles et que les engrais d'origine organisée font défaut. Nous avons donc recommandé, aux planteurs de café de la côte occidentale d'Afrique, de semer l'Arachide entre les plantes de Caféier et de Cacaoyer, et d'enfouir la plante au moment de la floraison. Cette pratique permettra sans doute de restituer au sol les quantités énormes d'azote que lui enlèvent des récoltes successives. On pourra connaître dans quelques années les résultats des expériences instituées. »

VITICULTURE. — *Influence de la distribution de l'humidité dans le sol sur le développement de la chlorose de la vigne en sol calcaire.* Note de MM. F. HOUDAILLE et M. MAZADE, présentée par M. Mascart.

« L'intensité variable du développement de la chlorose sur les vignes cultivées en sols calcaires est liée à plusieurs facteurs distincts, tels que la

⁽¹⁾ GODFRIN, *Recherches sur l'Anatomie comparée des cotylédons et de l'albume* (*Ann. sc. nat.*, 6^e série, t. XIX, p. 32; 1884).

teneur du sol en calcaire, l'état de division du calcaire, l'humidité du sol.

» L'étude d'un certain nombre de vignobles du département de l'Hérault dans lesquels la chlorose s'est manifestée brusquement à divers degrés, à la suite des pluies du mois de mai 1894, nous a montré que, toutes choses égales d'ailleurs, les manifestations de la chlorose sur un même cépage n'étaient pas directement liées à la teneur en humidité du sol, évaluée sous la forme où elle est généralement examinée dans les analyses physiques ou mécaniques des sols.

» Nous proposons de substituer, à la détermination de l'humidité du sol exprimée en grammes pour 100^{gr} du sol humide, l'évaluation du *rapport de la quantité d'eau, exprimée en grammes, contenue dans 100^{cc} du sol au volume de l'espace vide, exprimé en centimètres cubes, contenu dans 100^{cc} du sol en place, tassé naturellement*. Ce dernier rapport exprime plus exactement l'état de saturation du sol par les eaux pluviales; il est, par suite, lié plus directement au pouvoir chlorosant des sols calcaires.

» Pour obtenir les deux termes de ce rapport :

» 1^o On prélève à l'aide d'une sonde spéciale un volume déterminé du sol; on dose l'humidité dans le volume ainsi prélevé et l'on en déduit le *poids d'eau en grammes pour 100^{cc} = P*;

» 2^o En divisant le poids de la terre sèche de l'échantillon par son volume initial à l'état humide, on obtient, en admettant que le sol tassé naturellement ne subit ni dilatation, ni contraction du fait de l'introduction d'une quantité variable d'humidité, la *densité brute* δ du sol;

» 3^o Si D est d'autre part la densité réelle des particules constitutives du sol, la proportion de l'espace vide dans l'unité de volume est exprimée par le rapport $\frac{D - \delta}{D}$ (1)

et le *volume de vide en centimètres cubes pour 100^{cc} du sol* sera égal à $V = 100 \frac{D - \delta}{D}$.

» La densité brute δ des sols étudiés a varié dans nos déterminations depuis 0,65 jusqu'à 1,72. Pour des sols ayant reçu des tranches d'eau pluviales sensiblement égales et à une même date, mais possédant une perméabilité et une structure différentes, le poids d'eau pour 100^{gr} a varié à 0^m,50 de profondeur de 8^{gr},60 à 24^{gr},34, le poids d'eau en grammes pour 100^{cc} de 16^{gr},1 à 35^{gr},6, le volume de l'espace vide pour 100 volumes du sol de 35,1 à 75,5 et enfin le rapport $\frac{P}{V}$ exprimant la saturation du sol par les eaux pluviales de 0,370 à 0,880.

(1) HOUDAILLE et SEMICHON, *Recherches sur la perméabilité et l'état de division des sols*; 1893.

» Nous rapporterons ici deux exemples de comparaison du pouvoir chlorosant des sols calcaires, basée sur ces déterminations de la distribution de l'humidité par la méthode que nous venons de proposer : ils montreront l'utilité que présente la substitution de l'évaluation du rapport $\frac{P}{V}$ à la mesure ordinaire du taux d'humidité dont on s'est contenté jusqu'à ce jour.

INFLUENCE DE LA DISTRIBUTION DE L'HUMIDITÉ DU SOL SUR SON POUVOIR CHLOROSANT.

Profondeur de la prise d'échantillon.	Teneur du sol en calcaire pour 100.	Vitesse d'attaque du sol calcaire (1).	Poids d'eau pour 100 ^{gr} .	Densité brute.	Poids d'eau pour 100 ^{gr} .	Espace vide pour 100 volumes.	Rapport $\frac{P}{V}$.
------------------------------------------------	----------------------------------------------	-------------------------------------------------	-----------------------------------------	-------------------	-----------------------------------------	-------------------------------------	----------------------------

I. *Terre de Montferrier dérivant d'un tuf quaternaire, propriété R. Sijas.*
Greffes d'Aramon sur Rupestris du Lot vertes et vigoureuses.

0,25	87,0	53,9	26,18	0,65	22,8	75,5	0,302
0,50	86,3	49,0	24,34	0,80	25,8	69,9	0,370

II. *Terre de la plaine de Lattes. Propriété Gervais. Rupestris du Lot greffé, présente faible vigueur et caractères nets de chlorose.*

0,25	59,0	18,5	16,34	1,50	29,3	43,5	0,675
0,50	61,0	23,5	17,87	1,31	28,6	50,5	0,572

III. *Vigne des collections de l'École d'Agriculture : V. Berlandieri nettement chlorosés en juin 1894.*

0,25	40,7	3,55	15,50	1,50	26,7	43,4	0,615
0,50	40,0	3,07	19,24	1,58	35,5	40,5	0,880

IV. *Vigne des collections de l'École d'Agriculture : V. Berlandieri d'un beau vert franc et d'une bonne vigueur.*

0,25	38,8	2,48	14,36	1,44	23,2	45,6	0,510
0,50	38,3	2,51	14,70	1,48	25,1	44,1	0,570

» La comparaison des terres I et II montre que le sol I plus calcaire et contenant plus d'humidité pour 100^{gr} est moins chlorosant que le sol II. Le rapport $\frac{P}{V}$ est moitié moindre en I qu'en II.

» Les sols III et IV sont deux parcelles contiguës d'un même lot de V. Berlandieri, cépage très réfractaire à la chlorose. Le taux d'humidité pour 100^{gr} et la teneur en calcaire ne présentent rien d'excessif, mais la détermination de $\frac{P}{V}$ indique une satu-

(1) HOUDAILLE et SEMICHON, *Le calcaire et la chlorose* in *Revue de Viticulture*, 1894.

ration presque complète par les eaux pluviales chez le sol III à 0^m,50; la saturation est bien moindre pour le sol IV à une même profondeur.

» Plusieurs autres observations analogues à celles que nous venons de rapporter démontrent l'intérêt réel qui s'attache à la détermination du rapport $\frac{P}{V}$ pour le diagnostic des sols calcaires capables de provoquer la chlorose permanente ou temporaire de la vigne. »

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur une perturbation magnétique.*

Note de M. MOUREAUX, présentée par M. Mascart.

« Nous avons enregistré, le 20 juillet, la plus grande perturbation magnétique qui se soit produite ici depuis celle du 12 février 1892. Elle a débuté brusquement à 6^h 12^m du matin; vers 10^h, la composante horizontale a commencé à baisser très rapidement; le mouvement en hausse de la composante verticale n'a commencé à s'accroître que vers midi. Entre midi 30^m et 2^h, la force magnétique a augmenté considérablement, car, contrairement à ce qu'on observe le plus souvent, les deux composantes croissaient simultanément. L'agitation s'est à peu près calmée vers 3^h dans la nuit, mais la composante horizontale est restée très faible toute la journée du 21. Les variations extrêmes, pendant cette perturbation, sont :

$$D = 1^{\circ}, \quad H = \frac{1}{37}, \quad Z = \frac{1}{100}.$$

» Les variations du courant tellurique, sur la ligne Est-Ouest, donnent une courbe assez semblable à celle du bifilaire; sur la ligne Nord-Sud, les différences de potentiel sont plus rapides et de plus grande amplitude; les deux galvanomètres ont à peu près la même sensibilité.

» Le début de la perturbation a été simultané sur les deux séries d'appareils.

» Les courbes magnétiques de l'observatoire de Perpignan, transmises par M. le Dr Fines, ont, comme on l'a signalé déjà, la même allure générale que celles du Parc Saint-Maur, mais les variations des deux composantes de la force y sont beaucoup moins accusées.

» Les taches solaires sont nombreuses, mais elles ne présentent rien de particulier, quant à leur étendue, ou à leur position relativement au méridien central. »

M. PEUTEK IGNATZ adresse la description et la photographie d'un support destiné à l'étude des grandes lentilles de verre.

M. CH. LESTER LÉONARD adresse une série de photomicrographies relatives aux mouvements amiboïdes des corpuscules blancs du sang.

La séance est levée à 4 heures un quart.

M. B.

ERRATA.

(Séance du 2 juillet 1894.)

Page 112, ligne 2, le nom de l'auteur est PAPAVALION.

Même page, ligne 17, au lieu de 27, lisez 97.

Même page, ligne 23, au lieu de 20, lisez 90.

Page 113, ligne 24, au lieu de $2^h 21^m 6^s$, lisez $0^h 21^m 6^s$.